

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
Факультет електроніки
Кафедра мікроелектроніки**

«На правах рукопису»
УДК 535.33

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри
_____ О.В. Борисов
(підпис)

“ ____ ” _____ 2019 р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності 153 «Мікро- та наносистемна техніка» _____

на тему: Спектрофотометричні дослідження метало-діелектричних структур на основі оксидів титану _____

Виконав: студент 6 курсу, групи ДП-71мн

Секер Валерій Павлович _____

Науковий керівник проф., д.т.н. Якименко Ю.І. _____

Консультант з технологічних питань доц., к.т.н. Мачулянський О.В. _____

Консультант з нормоконтролю проф., доц., к.т.н. Орлов А.Т. _____

Консультант з інформаційних питань доц., к.т.н. Діденко Ю.В. _____

Рецензент _____
(посада, науковий ступінь, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Засвідчую, що у цій магістерській
дисертації немає запозичень з праць інших
авторів без відповідних посилань.
Студент _____

Київ – 2019 року

РЕФЕРАТ

Загальний об'єм роботи складає 78 сторінок, 28 рисунків та 35 бібліографічних найменувань.

Актуальність теми пов'язана із активним дослідженням у даній області особливих властивостей матеріалів в суб-мікроскопічних об'ємах, зокрема явищем локалізованого плазмонного резонансу в наночастинках металів.

Метою роботи є дослідження впливу структурних параметрів металодіелектричних структур на основі металевих включень в діелектричному середовищі на їх оптичні характеристики.

Для досягнення мети в роботі вирішувалися задачі виготовлення структур, проведення їх досліджень, та їх аналіз за допомогою математичного моделювання.

Об'єктом дослідження є нанодисперсні плівки метало-діелектричних структур. Предметом дослідження є спектральні та частотні залежності коефіцієнтів поглинання, пропускання та відбивання цих структур та їх зміна при різних структурних факторах.

Серед методів дослідження в даній роботі була використана: електронна мікроскопія, спектрофотометрія, та числове моделювання за допомогою пакетів прикладних програм для числового аналізу MATLAB та OriginPro.

Практичне значення даної роботи полягає в дослідженні отриманих структур та отриманні якісних характеристики для їх подальшого використання завдяки отриманим даним та моделюванню.

Результати досліджень апробовані та опубліковані на конференціях:

1. «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка», 17 травня 2018 р.
2. «ELNANO-2019», 16-18 квітня 2019 р.

Ключові слова: наноккомпозити, оксиди титану, спектральні характеристики, спектрофотометрія, нанодисперсні плівки.

SUMMARY

The total volume of work is 78 pages, 28 figures and 35 bibliographic titles.

The urgency of the topic is related to the active research in this field of special properties of materials in sub-microscopic volumes, in particular the phenomenon of localized plasmon resonance in nanoparticles of metals.

The purpose of this work is to investigate the influence of structural parameters of metal-electric structures on the basis of metal inclusions in a dielectric medium on their optical characteristics.

To achieve the goal in the work, the tasks of making structures, conducting their studies, and their analysis through mathematical modeling were solved.

The object of the study is nanodispersed films of metal-dielectric structures. The subject of the study is the spectral and frequency dependence of the coefficients of absorption, transmission and reflection of these structures and their variation under various structural factors.

Among the methods of research in this work was used: electronic microscopy, spectrophotometry, and numerical simulation using packages of applications for numerical analysis MATLAB and OriginPro.

The practical significance of this work is to study the structures obtained and to obtain qualitative characteristics for their subsequent use due to the data received and modeling.

The results of the research are tested and published at the conferences:

1. "Semiconductor Materials, Information Technologies and Photovoltaics", May 17, 2018
2. ELNANO-2019, April 16-18, 2019

Keywords: nanocomposites, titanium oxides, spectral characteristics, spectrophotometry, nanodispersed films.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, ТЕРМІНІВ	5
ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1. СУЧАСНІ АСПЕКТИ ДОСЛІДЖЕНЬ МЕТАЛО-ДІЕЛЕКТРИЧНИХ СТРУКТУР. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	9
1.1. Особливості оптичних властивостей метало-діелектричних структур	9
1.2. Методи отримання метало-діелектричних структур	12
1.3. Аналіз оптичних властивостей метало-діелектричних структур ..	17
1.3.1. Сучасні методи досліджень оптичних та структурних параметрів	17
1.3.2. Методи аналізу параметрів структур	24
1.4. Перспективи застосування метало-діелектричних структур	31
Висновки до Розділу 1	34
РОЗДІЛ 2. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	35
2.1. Методика отримання лабораторних зразків	35
2.2. Спектрофотометричні дослідження	36
2.3. Аналіз експериментальних результатів	43
Висновки до Розділу 2	44
РОЗДІЛ 3. ТЕОРЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ	45
3.1. Дослідження структури KTiOPO_4	45
3.2. Методика розрахунку коефіцієнтів K_n та K_p	50
3.3. Визначення A , T , R параметрів	53
3.4. Методика розрахунку ефективної діелектричної проникності	58
3.5. Розмірні ефекти	61
3.6. Знаходження K_n та K_p в класичному та квантовому наближенні ..	66
Висновки до Розділу 3	71
ВИСНОВКИ	74
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	76

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, ТЕРМІНІВ

A – коефіцієнт поглинання

R – коефіцієнт відбиття

T – коефіцієнт проходження

ІЧ спектроскопія – інфрачервона спектроскопія

КТР – титаніл-фосфат калію, KTiOPO_4

$K_{\text{п}}$ – фактор ефективності поглинання

$K_{\text{р}}$ – фактор ефективності розсіювання

β – питоме поглинання

c – швидкість світла

σ – провідність

ω – циклічна частота.

λ_{max} – довжина хвилі максимуму поглинання

ε_{eff} – ефективна діелектрична проникність

n – показник заломлення

k – показник поглинання

$\varepsilon_1, \varepsilon_2$ – відповідні дійсна та уявна частини комплексної діелектричної проникності

α_1, α_2 – відповідні дійсна та уявна частини комплексної діелектричної поляризованості

ВСТУП

Для розробки нового функціонального пристрою необхідні матеріали з заданими властивостями. Особливу увагу слід приділяти при роботі із матеріалами, що мають нелінійні властивості. Особливо, якщо саме нелінійні ефекти покладені в роботу приладу. Дослідження нових матеріалів та структур відбувається активно, про що свідчить ріст публікацій в даній області, що сприяє створенню базису для розробки новітніх технологій.

Актуальність теми: Активні дослідження у даній області пов'язані із особливими властивостями матеріалів в суб-мікроскопічних об'ємах, зокрема явищем локалізованого плазмонного резонансу в наночастинках металів.

Не дивлячись на велику кількість досліджень, досі постає **проблема** розробки функціональних пристроїв на їх основі. Сучасні розробки електронних приладів наближаються до створення нанорозмірних структур та об'єктів, технонорми яких підходять до одиниць нанометрів. При створенні таких структур передбачаються певні складності як з практичної точки зору, так і з теоретичної. Для створення необхідних структур, а особливо, композитів, нам необхідно досить точно наперед знати які властивості та характеристики ми хочемо та можемо отримати. Для цього існує декілька підходів, серед яких є практичне дослідження зразків, отриманих певним чином за певних норм контролю їх синтезу, або ж попереднє моделювання таких структур та дослідження таких об'єктів за допомогою певного математичного апарату при певному підході до розгляду цих об'єктів. Використання простих формул з фізики та застосування представлення певних макромоделей до цих композитних структур не дозволяє описати їх поведінку. Для цих задач необхідний суттєво інший підхід. Коли такий підхід буде знайдено, ми отримаємо можливість моделювати необхідні нам структури по заданим параметрам та обирати певні методи отримання таких функціональних пристроїв.

Метою роботи є дослідження впливу структурних параметрів метало-діелектричних структур на основі оксидів титану та металевих включень в діелектричному середовищі на їх оптичні характеристики.

Для досягненої мети в роботі вирішувалися наступні **задачі**:

- виготовлення метало-діелектричних структур на основі нанорозмірних включень металу в діелектричному середовищі (зокрема оксиду титану);
- проведення спектрофотометричних досліджень отриманих метало-діелектричних структур;
- використання теоретико-групового методу аналізу структур;
- дослідження спектральних властивостей композитів за допомогою математичного моделювання.

Об'єктом дослідження є нанодисперсні плівки метало-діелектричних структур, які в перспективі можна використовувати в якості селективних оптичних фільтрів, в оптоелектроніці, інформаційних системах та енергетиці. **Предметом дослідження** є спектральні та частотні залежності коефіцієнтів поглинання, пропускання та відбивання цих структур та їх зміна при різних структурних факторах.

Для досягнення поставленої мети було використано ряд **методів дослідження**, серед яких: електронна мікроскопія, спектрофотометрія, статистичні обробка експериментальних результатів та числове моделювання за допомогою пакетів прикладних програм для числового аналізу MATLAB та OriginPro.

Електронну мікроскопію використовували для дослідження поверхневої мікроструктури лабораторних зразків нанодисперсних метало-діелектричних плівок. На основі отриманих результатів проводилася статистична обробка даних.

Спектрофотометрію застосовували в якості інструмента дослідження коефіцієнтів поглинання, відбивання та проходження.

Числове моделювання виконувало роль основи для створення обчислювальних методів конструювання досліджуваних структур.

За останні роки було запропоновано достатньо велику кількість схем та методів комп'ютерного конструювання таких систем, проте не всі з них є зручними при вирішенні задачі конструювання через певні складності та незручності математичного апарату. Окрім цього, в літературі відсутнє описання обчислювальних алгоритмів цих методів, що служить завадою для їх використання.

Розглянувши існуючі методи комп'ютерного моделювання та обравши з них найбільш задовільні для попереднього прогнозування параметрів структур, нами було розроблено обчислювальний алгоритм в формі, зручній для використання на практиці.

Апробація результатів

Основні результати роботи опубліковано в роботах та апробовані в матеріалах конференцій:

1. Б.Б. Бабич, О.В. Мачулянський, В.П.Секер. «Просвітлюючі покриття на основі наноструктурних металодіелектричних композитів», матеріали конференції «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» (НМІТФ-2018) Кременчуг, 17 травня 2018 р. с. 98-99.

2. В. Babych, Y. Yakymenko, M. Rodionov, O. Machulianskyi, V. Seker. «Infrared Spectra of Metal-Dielectric Nanostructured Phosphate Class Complexes», матеріали конференції «ELNANO-2019» Київ, 16-18 квітня 2019 р. с. 114-119.

Структура та об'єм роботи

Робота складається з вступу, трьох розділів, загальних висновків та списку використаної літератури. Загальний об'єм роботи складає 78 сторінок, 28 рисунків та 35 бібліографічних найменувань.

РОЗДІЛ 1. СУЧАСНІ АСПЕКТИ ДОСЛІДЖЕНЬ МЕТАЛО-ДІЕЛЕКТРИЧНИХ СТРУКТУР. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

В даному розділі охарактеризуємо напрацювання минулих років, які будуть використані в нашій роботі, обґрунтуємо доцільність вибору проблеми напрямку досліджень. Проведемо аналіз методів отримання метало-діелектричних плівок, наведемо основні переваги та недоліки кожного з них. Детально розглянемо методи дослідження структур. Опишемо методи аналізу отриманих даних та методи моделювання характеристик даних структур. Назвемо прикладні аспекти застосування метало-діелектричних нанодисперсних плівок.

1.1. Особливості оптичних властивостей метало-діелектричних наноструктур

Останнім часом широко досліджуються оптичні властивості композитів з наночастинками металів. Інтерес до цих структур обумовлено можливістю використання матеріалів у фотоніці, в якості розсіюючих середовищ, через які можливо регулювати проходження світла для виконання різних функцій. Важливість металічних наночастинок в якості фотонних матеріалів поширюється через збільшення локального поля в умовах генерації плазмового резонансу, який призводить до збільшення різних лінійних та нелінійних оптичних процесів в нанорозмірних об'ємах середовища навколо такої наночастинки.

Фізична причина для всіх підсилень різних оптичних ефектів однакова. При потраплянні на шорстку провідну поверхню фотонів, виникає електронні плазмонні осциляції в металевих наночастинках. Осциляції поверхневих плазмонів особливо сильно проявляються при резонансному збудженні і можуть приводити до утворення таких сильних локальних полів, що

молекули, осадженні на поверхню можуть випромінювати оптичні сигнали [1]. Таким чином подібні нелінійні оптичні ефекти пов'язані з виникненням поверхневих плазмонів. Основними процесами переходу середовища в початковий стан можливе в результаті переносу заряду або енергії, молекулярній взаємодії, що також призведуть до затухання або процесів випромінювання.

Поверхневі плазмони - пов'язані коливання електромагнітного поля і електронів провідності, що поширюються уздовж поверхні провідника. Фізичною причиною виникнення поверхневих плазмонів є результат взаємодії електромагнітних полів діелектрика з електронною плазмою провідника. В результаті такої взаємодії електрони провідності колективно реагують на електромагнітний вплив, коливаючись в резонансі. Електронні коливання в їх власній частоті називаються плазмовою частотою. Для більшості металів плазмova частота лежить в діапазоні видимої і ультрафіолетової області [2].

Останнім часом у зв'язку з розвитком нанотехнології і розрахункових електродинамічних методів почався бурхливий розвиток і застосування наноплазмоніки. Привабливість наноплазмоніки складається в тому, що завдяки плазмонам можна концентрувати електромагнітну енергію в малих (в порівнянні з довжиною хвилі світла) об'ємах. При цьому плазмони, володіючи гігантським дипольним моментом, є ефективними посередниками при взаємодії цих малих об'ємів зі світлом. Крім того, властивостями плазмонів можна керувати в надзвичайно широких межах [3].

На відмінність від поверхневого плазмон-поляритону, локалізований плазмовий резонанс являє собою електромагнітне поле і пов'язане з ним колективне збудження електронів провідності в металевих наноструктурах. Відповідно до теорії електронного газу, електрони внутрішніх оболонок локалізовані поблизу атомного ядра, а електрони зовнішніх валентних оболонок можуть вільно пересуватися всередині металевої частинки, що також обумовлює високу електропровідність металів. Під дією змінного

електричного поля світлового променя рухливі електрони провідності зміщуються. Якщо розмір частинки багато менше довжини хвилі падаючого світла, то переміщення електронів призводить до виникнення диполя, що коливається з частотою збуджуючого електричного поля. Якщо частота коливань падаючого світла збігається з власною частотою коливань електронів провідності поблизу поверхні частинки, то спостерігається резонансне поглинання і розсіювання світла. Таким чином, вільні електрони в сферичній частинці являють собою коливальну систему, на відміну від об'ємного матеріалу [4].

Частота плазмового резонансу в наноструктурах, критично залежна від форми і розміру наночастинок, а також їх розподіл за розміром є визначальними факторами при використанні їх в різних областях. Це пов'язано з залежністю діелектричної проникності від розміру $\epsilon(\omega, R)$ - внутрішнім розмірним ефектом, який обумовлений зміною атомної структури наночастинок, впливом поверхні частинки. Ці параметри наночастинок металів зазвичай контролюють зміною умов синтезу - температурою, співвідношенням стабілізатора і наночастинок та додаванням електролітів. За характерними особливостями спектральних характеристик наночастинок металів можна отримати інформацію як про розміри, так і про форму отриманих наночастинок. Інтенсивність і положення порушених плазмових резонансів також істотно залежать від матеріалу частинки. Так, плазмовий резонанс для частинки срібла з розміром 20 нм майже в десять разів сильніше за величиною плазмового резонансу частинки золота з аналогічним розміром. Значення резонансних довжин хвиль, відповідних плазмовим частотам, також визначається типом металу. Також оптичні властивості наночастинок металів залежать не тільки від характеристик індивідуальних частинок, але і від їх оточення, в тому числі і від матриці матеріалу в якій знаходиться.

В напівпровідникових структурах, вибираючи різні розміри і форму квантових точок, можна домогтися того, що вони будуть випромінювати або

поглинати світло заданої довжини хвилі. Це дозволяє, використовуючи один і той самий матеріал, але різні розміри і форму, створювати джерела світла, що випромінюють в заданому спектральному діапазоні.

Як приклад, створюючи колоїдний розчин з CdSe/ZnS і відсортувати наночастинки CdSe за розмірами радіуса ядра таких включень від 13,5 Å до 24 Å, можна підібравши необхідну довжину хвилі опромінення для кожного з розчинів спостерігати люмінесценцію від синього до майже червоного кольору [5]. Таким чином обираючи розміри утворених квантових точок ми створюємо вибіркковість спектра випромінення. Схожий ефект можна побачити і в структурах з матриці GaAs з включеннями In(Ga)As.

Створюючи композитні матеріали з діелектричної матриці із включеннями металевих наночастинок ми можемо спостерігати досить схожі ефекти, які застосовують для отримання селективних покриттів у оптиці.

Аналіз літературних джерел показує, що результати теоретичного моделювання по класичному розмірному ефекту не описує реальні розмірні характеристики таких структур. Через відсутність адекватної теорії опису властивостей системи, механізми та природа ефектів в наноструктурних системах досі є не досліджена. Через це постає задача експериментальної оцінки оптичних властивостей таких структур.

1.2. Методи отримання метало-діелектричних структур

Нижче наведені основні способи синтезу наночастинок срібла і інших металів, що найбільш добре описані в літературі та найчастіше застосовуються для отримання лабораторних зразків:

- хімічне відновлення;
- синтез за допомогою мікрохвильового випромінювання;
- фотовідновлення;
- електроліз і електроформування;
- біосинтез;

- механохімічна активація;
- радіоліз і іонна імплантація;
- випаровування металу і термоліз;
- лазерна абляція;
- вакуумне напилення.

Перші п'ять способів умовно відносять до так званого «вологого» виду синтезу, а решту - до «сухого». При вологому синтезі, відповідно до назви, реакція відновлення іонів металу проводиться в розчині.

Найбільш поширеними розчинниками, використовуваними для синтезу, є вода, водно-органічні суміші, етиленгліколь, етанол і метанол, диметилформамід і його похідні, диметилсульфоксид, а також інші органічні розчинники. Як джерело іонів срібла в основному використовується нітрат срібла, а також такі солі, як ацетат або перхлорат.

Фактори, які впливають на кінетику росту в рідкофазовому синтезі, включають:

- концентрацію солі металу;
- швидкість відновлення (концентрація і здатність відновника);
- присутність матриці або стабілізуючого реагенту;
- специфіка адсорбції стабілізуючого реагенту на певній кристалографічній межі наночастинок.

Іншим перспективним напрямком отримання наночастинок металів є синтез під впливом мікрохвильового випромінювання. У порівнянні з традиційним нагріванням мікрохвильове діелектричне нагрівання відбувається через біполярну поляризацію внаслідок диполь-дипольних взаємодій між полярними молекулами і електромагнітним полем. Цей метод став досить популярним серед дослідників через особливості нагрівання, яке на відміну від традиційного способу, відбувається більш рівномірно, завдяки розсіюванню енергії всередині оброблюваного матеріалу.

Основними перевагами мікрохвильового випромінювання є:

- рівномірне нагрівання розчину, завдяки чому досягається гомогенне зародкоутворення, а час кристалізації зменшується;
- дуже короткий період термічної індукції, що дозволяє економити енергію;
- локалізоване підвищення температури в реакційних центрах, яке прискорює відновлення іонів металу;
- селективне формування певної морфології наночастинок;
- перегрів розчинників вище їх температури кипіння.

З іншої сторони, одним з найпростіших методів є метод трафаретного друку. На прикладі створення цікавій для нас структури TiO_2 із сріблом: Паста на основі TiO_2 готується за наступною методикою: 100 мг колоїдного TiO_2 (розмір частинок 25 нм) розтирають в ступці з невеликою кількістю деіонізованої води (2 мл) і ацетилацетону (0,2 мл). Після утворення в'язкої пасти, поступово додають ще 3 мл води, продовжуючи розтирання.

Для приготування плівок з титанових паст використовують скляні підкладки, покриті шаром FTO (6 Ом/см^2), очищені в ультразвукової ванні. Після 15 хвилинної обробки ультразвуком підкладки промиваються дистильованою водою і етанолом. Після цього протягом 20 хвилин проводять очистку поверхні підкладок іонним травленням в плазмі аргону на універсальному вакуумному посту (як приклад, ВУП-5). Потім пасту наносять на поверхню скляної пластинки методом трафаретного друку. Процедура трафаретного друку (нанесення, висушування) повторюється до отримання потрібної товщини напівпровідникової плівки. Після цього напівпровідникові плівки поступово нагрівають в муфельній печі при різних температурах та тривалості процесу (поступове збільшення температури і часу).

Впровадження наночастинок срібла в пористий порошок TiO_2 відбувається на етапі приготування пасти. В результаті наночастинок срібла будуть рівномірно розподілені в об'ємі TiO_2 .

Перевагами даного методу є рівномірний розподіл частинок срібла по об'єму та можливість створення потрібної товщини структури повторенням процедури нанесення пасти. До недоліків можна віднести чистоту створених розчинів, незручність контролю фізичних розмірів компонент при створенні паст та співставлення трафаретів при друку.

У галузях промисловості, які виробляють електронні, в тому числі й мікроелектронні пристрої, використовують різноманітні технологічні процеси, в яких вихідні матеріали перетворюються в складні вироби, які виконують різні функції. При виготовленні всіх видів напівпровідникових приладів та ІМС в тому чи іншому обсязі використовується технологічний процес нанесення тонких плівок в вакуумі – тонкоплівкова технологія. Фізичні методи осадження різних матеріалів добре відомі і досить детально описані в науковій літературі.

Термовакуумне отримання тонких плівок відбувається у спеціальному обладнанні. У вакуумі речовини нагрівають до їх активного випаровування і конденсація атомів відбувається на поверхні підкладки. До переваг методу відносяться висока чистота осаджуваного матеріалу (процес проводиться при високому і надвисокому вакуумі), універсальність (наносять плівки металів, сплавів, напівпровідників, діелектриків) та відносна простота реалізації. Більшість методів відрізняється методом розпилення речовини, а саме конструкцією або джерелом нагрівання. Це може бути або лазерним або електронним випроміненням, резистивними нагрівачами, індуктивним методом, магнетроном або пропусканням струму через сам матеріал.

Якщо необхідно отримати плівку з багатокомпонентної речовини, то використовують або попередньо отримані сплави чи сполуки, або ж більш керованим є метод з окремими нагрівачами. Це обумовлено можливістю різних речовин мати різні швидкості випаровування або просто різні температури кипіння.

Весь процес термовакуумного напилення можна розбити на три стадії: випаровування атомів речовини, перенесення їх до підкладки і конденсація.

При реактивному розпиленні в камеру поряд із робочим газом (аргоном) додається невелика кількість реакційного активного газу (кисню, азоту та ін.), в результаті чого на підкладці утворюється плівка з хімічної сполуки, утвореної атомами мішені і активного газу. Як приклад – при використанні мішені з алюмінію, а робочим газом – киснем, утворюється плівка оксиду алюмінію, а якщо замість кисню подавати азот, от сформується нітрид алюмінію. Використання реактивного розпилення замість безпосереднього розпилення мішені з хімічного з'єднання доцільно тоді, коли коефіцієнти розпилення даної сполуки низькі, або тоді, коли технологічно важко виготовити масивну мішень з цього з'єднання. Крім того, реактивне розпилення створює умови для гнучкого керування властивостями плівки за рахунок контролю включень активного газу в робочу область. Також значною перевагою є можливість створювати багатошарові структури.

Використання наносистем як структур сильно ускладнено через метастабільність речовини в нанокристалічному стані. Для вирішення цієї проблеми широко застосовується підхід, пов'язаний з отриманням композитних наноматеріалів, тобто частинок, укладених в хімічно інертну матрицю. У багатьох випадках в якості таких матриць використовують різні пористі матеріали, розмір пор яких лежить в нанометровому діапазоні. У ці пори можна вводити різні сполуки, а потім, після хімічної модифікації отримувати частинки шуканого матеріалу, розмір і форма яких повторюють форму порожнин матриці, а її стінки запобігають їх агрегації і захищають від впливів зовнішнього середовища. Інший підхід - створення композитних структур, де у матрицю діелектрика на етапі формування додають наночастинки металів. Цей підхід дозволяє синтезувати наночастинки найрізноманітніших хімічних сполук: металів і сплавів, оксидів і халькогенідів. При цьому стає більш зручне керування формами та розмірами включень на етапі формування.

Найбільш поширеними матрицями для отримання одновимірних наночастинок є пористий оксид алюмінію, що утворюється при анодному

окисленні Al в ряді електролітів, діелектричні матриці оксиду титану, нітрид алюмінію, оксінітрид алюмінію та подібні. У випадку нанопористої структури самовпорядкування відбувається в процесі тривалого анодного окислення алюмінію. Матриця оксиду алюмінію (Al_2O_3) складається з гексагонально-розташованих нанометрових пор, геометричні характеристики яких (діаметр пор, відстань між порами, глибина пор) можуть широко варіюватися шляхом зміни умови анодування. Таким чином, можна отримувати матеріали з різними розмірами періодично розташованих пор. Для отримання оксидних плівок найбільш часто використовуються електроліти на основі кислот (сірчаної, ортофосфорної) [6]. У разі застосування діелектричної матриці, впровадження наночастинок робиться одночасно з формуванням самого діелектрика. Для цього можна застосовувати, як приклад для діоксиду титану, метод реактивного вакуумного напилення, де використано дві мішені – металеву з титану, металеву з необхідними включеннями наночастинок та реактивний газ – кисень. В результаті будемо мати матрицю діоксиду титану з включеннями наночастинок металу.

1.3. Аналіз оптичних властивостей метало-діелектричних структур

1.3.1. Сучасні методи дослідження оптичних та структурних параметрів

Через особливість структур, для їх точного дослідження необхідно враховувати фактори відмінності їх будови, а саме: форма, розмір, середовище та матеріал.

При незначних змінах складу матеріалу будуть спостерігатися значні зміни характеристик відносно масивного тіла. Через це постає задача ідентифікації матеріалів структури. Для цього підходить використання рентгеноструктурного аналізу – як методу дослідження структури речовини по розподілу у просторі та по інтенсивностям розсіяного на аналізованому

об'єкті рентгенівського опромінення. Рентгеноструктурний аналіз наряду з електронографією є дифракційним структурним методом. В його основі полягає взаємодія рентгенівського опромінення із електронами речовини, в результаті чого виникає дифракція рентгенівських променів. При розсіюванні виникають вторинні відхилені пучки тієї ж довжини хвилі через взаємодію з електронами речовини. Напрямок та інтенсивність вторинних пучків на дифракційній картині буде відрізнятися залежно від будови об'єкту та довжини хвилі використаних рентгенівських променів. Для дослідження атомної структури застосовують опромінення довжиною близькою до 1 Å, тобто порядку атомного розміру. Цим методом досліджують метали, сплави, мінерали, неорганічні та органічні з'єднання, полімери, аморфні матеріали, рідини і гази, молекули білків і т.д. Найбільш вдало цей метод підходить для встановлення атомної структури кристалічних тіл. Це обумовлено тим, що кристали мають сувору періодичною структурою і представляють собою природну дифракційну решітку для рентгенівських променів [7].

Просвітлююча електронна мікроскопія (ПЕМ) дозволяє вивчення тонких зразків за допомогою пучка електронів, які проходять крізь них і взаємодіють з ними. Електрони, які проходять крізь зразок, фокусуються на пристрої формування зображення – флюорисцентному екрані, фотопластині або сенсорі ПЗЗ-камери. Завдяки меншим за довжину світла хвилі електронів ПЕМ дозволяє вивчати зразки із роздільною здатністю в десятки тисяч разів краще найдосконалішого світлооптичного мікроскопа [8]. За допомогою ПЕМ навіть можливо дослідження об'єктів на атомному рівні. Сучасні ПЕМ мають режими роботи, що дозволяють вивчати елементний склад зразків, орієнтацію кристалів, фазовий зсув електронів і т.п. Можливість одночасно із зображенням мікроструктури зразка спостерігати картину дифракції електронів дозволяє отримувати цінну інформацію про симетрію кристалічної ґратки і дефектах досліджуваного матеріалу. Метод ПЕМ дозволяє вирішити наступні задачі:

- охарактеризувати структуру зразка в об'ємі та на поверхні;

- визначити якісний склад фазового складу зразка;
- визначити орієнтаційні співвідношення між елементами структури зразка.

Іншим методом дослідження є растрова електронна мікроскопія (РЕМ), що дозволяє вивчати мікоморфології тонких структур поверхонь масивних зразків за допомогою сфокусованого електронного пучку, який сканує поверхню зразка. Деякі моделі РЕМ також мають режими роботи на просвіт, таким чином проникаючи на традиційне поле просвітлюючи електронних мікроскопів, але з деякими обмеженнями. Конструктивно РЕМ складається із наступних частин: вакуумна система, електронно-оптична колона, джерело електронів, блок електромагнітних лінз, пристрій формування зображення, а також пристрій для вводу, виводу і переміщення зразка під електронним пучком. Пучок електронів падає на поверхню зразка та взаємодіє із речовиною. Утворене при цьому відображення і вторинні електрони, а також фотони реєструються відповідними детекторами. Сучасні РЕМ дозволяють вивчати як провідні так і непровідні зразки, а оснастка мікроскопа аналітичними пристроями значно розширюють можливості метода [9].

РЕМ використовується майже у всіх областях науки та виробництва, дозволяючи:

- аналізувати мікро- та наноморфологію поверхні зразків;
- вивчати структуру, текстуру та разорієнтацію мікрокристалів;
- досліджувати розподіл фаз у об'ємі;
- проводити якісний та кількісний елементарний аналіз в точці вздовж лінії та по площі;
- будувати розподіл елементів по обраній площі зразка;
- досліджувати структури зразків під дією механічних навантажень;
- досліджувати структури при нагріванні та охолодженні;
- вивчати катодолюмінесценцію;
- вивчати струми, індуковані в зразках електронним пучком;
- проводити електронно-променеву літографію.

Скануюча електронна мікроскопія - як метод аналізу поверхневої структури твердого мікрооб'єкту за допомогою електронного мікроскопа, полягає в перегляді відбитого «електронного зображення». Метод дозволяє досліджувати не тільки властивості поверхні зразка, а й відображати, а також отримувати інформацію про властивості підповерхневих структур, заглиблених аж до декількох одиниць мікрон [9].

Скануюча електронна мікроскопія має низку переваг у порівнянні з іншими методами. Наприклад, в порівнянні з традиційною, при світловій мікроскопії вона відрізняється значно більшими роздільною здатністю і глибиною різкості; відносною легкістю в інтерпретації отриманих зображень завдяки їх тривимірним поданням; можливістю підключення додаткових приладів для аналізу в мікродіапазоні при достатній простоті в адаптації та управлінні цими приладами. Також необхідно відзначити порівняно низькі вимоги до підготовки зразків. У порівнянні зі скануючою зондовою, скануюча електронна мікроскопія дозволяє досліджувати істотно більші ділянки поверхні; працювати з сильно рельєфними поверхнями; використовувати значно ширший діапазон збільшень; отримувати інформацію не тільки про поверхні, але і про прилеглих до поверхні «підповерхневих» шарах.

Дифракційні рентгенограми отримуються в результаті дифракційного розсіювання рентгенівських променів кристалічними зразками. В залежності від типу досліджуваної речовини (полі- або монокристалічної), характеру використаного рентгенівського опромінення (неперервного спектру чи монохроматичного), а також від геометричних умов знімків рентгенограми мають різні назви. Як приклад, рентгенограми обертання (кочення) – це такі дифракційні картини, які зареєстровані при обертанні чи коченні кристала під час дослідження.

Для створення умов дифракції та реєстрації зображення існують рентгенівські камери та рентгенівські дифрактометри. Розсіювання рентгенівських променів в них фіксують на фотоплівці або вимірюється

детекторами ядерних випромінювань. В залежності від стану зразка та його властивостей, а також від характеру і об'єму інформації, яку необхідно отримати, застосовують різні методи аналізу.

Розшифрування атомної структури кристалу включає: встановлення розмірів і форми його елементарної комірки, визначення приналежності кристалу до однієї з 230 груп симетрії, отримання координат базисних атомів структури. Перші задачі можна вирішити методами Лауе та каченні або обертанням кристалу. Остаточного встановити групу симетрії і координати базисних атомів складних структури можливо лише із використанням складного аналізу та трудомісткої математичної обробки значень інтенсивностей всіх дифракційних відображень від даного кристалу. Кінцева ціль такої обробки полягає у обчисленні по експериментальним даним значень електронних щільностей в довільній точці ґратки кристалу. По цим даним можливо обчислити положення певних атомів в структурі. Заключне уточнення координат атомів проводять на ЕОМ методом найменших квадратів і в залежності від якості експерименту і складності структури ми маємо точність до тисячних Å.

Одним із методів визначення хімічної структури речовини та концентрацій її складових є абсорбційна спектроскопія [10]. Застосовуючи цей метод, як правило, не вимірюють абсолютні значення інтенсивності поглинання. Оптична щільність лінійно залежить від концентрації речовини. Відхилення від лінійності можуть бути пов'язані з:

- нестійкістю досліджуваної речовини;
- протіканням хімічної реакції за участю досліджуваної речовини;
- зміною кислотності середовища;
- зміною ступеня сольватації досліджуваної речовини;
- технічними причинами (наприклад, занадто вузькі смуги поглинання,

так що ширина спектральної щілини порівняна з шириною смуги ефективного немонахроматичним випромінювання).

Для отримання надійних даних, які можна коректно інтерпретувати, всі ці чинники повинні бути виключені. В результаті різних процесів, що протікають за участю молекул, можлива зміна їх спектральних характеристик. Можуть спостерігатися: зменшення поглинання (гіпорхромний ефект), збільшення поглинання (гіперхромний ефект), зміщення смуги поглинання в довгохвильову область (батохромний ефект), зміщення смуги поглинання в короткохвильову область (гіпсохромний ефект).

Також можливо застосовувати метод лазерної кінетичної спектроскопії, що ґрунтується на вимірюванні спектрів поглинання і випромінювання досліджуваних зразків на спектрометрі (як приклад, CM2203 (Solar)). Джерелом збудження тут служать ксенонові лампи. Прилад дозволяє записувати спектри в діапазоні від 220 до 820 нм. Вимірювання спектрів проводяться при кімнатній температурі (300 К). Відносна похибка спектральних вимірювань такого спектрометра не перевищує 2%, тобто становить ± 2 нм. Даний метод не зовсім доцільний для нашого дослідження через обмеженість спектральної області.

Спектрофотометрія – як фізико-хімічний метод дослідження розчинів та твердих тіл полягає у вивченні спектрів поглинання у певних діапазонах спектрів. Основна залежність, яку вивчають в спектрофотометрії є залежність інтенсивності поглинання поданого опромінення від довжини хвилі джерела. Методи широко застосовуються для вивчення будови і складу різноманітних з'єднань для якісного та кількісного визначення матеріалів. Прилади, які застосовуються в цих методах називають спектрофотометрами. Оптична спектроскопія передбачає вивчення зразків у видимому, ультрафіолетовому та інфрачервоному діапазонах. Цим методом отримано більшість інформації про те, як сформована речовина на атомному і молекулярному рівні, як атоми та молекули поведуть себе при об'єднанні в конденсовані речовини. Особливістю оптичної спектроскопії є те, що більшість структурованих речовин резонансно взаємодіють з електромагнітним полем саме в

оптичному діапазоні частот. Саме через це такий метод аналізу доцільно використати при дослідженні цікавих для нас зразків.

Спектрофотометрія є ефективним методом якісного аналізу для з'єднань, що містять хромофорні групи, з характерним спектром поглинання. Вона дозволяє виявляти в аналізованому зразку конкретні з'єднання (аналіз складу зразка). Крім того, в ряді випадків можлива ідентифікація сполук, що містять певні структурні фрагменти з характерними інтенсивними смугами поглинання (аналіз будови компонента). Маючи можливість використати цей метод для аналізу отриманих зразків, переваги методу та зручність використання доцільно використати його для даної роботи.

Для ототожнення виміряного спектра поглинання зі спектром зразка або з'єднання визначають наступні параметри:

- кількість максимумів в спектрі поглинання;
- положення максимумів (λ_{\max}) смуг поглинання;
- півширину смуги поглинання ($\Delta\lambda_{1/2}$), як різниця між двома

довжинами хвиль с різних сторін смуги поглинання, при яких оптична щільність становить половину від максимальної;

- величину максимумів (D_{\max});
- відношення величин максимумів ($D_{\max 1} / D_{\max 2}$).

При цьому необхідно пам'ятати, що, як було зазначено вище, експериментальні умови абсорбції вимірювань істотно впливають на форму спектра поглинання.

Інфрачервона спектроскопія - широко використовуваний сучасний метод аналізу речовин із застосуванням інфрачервоного випромінювання. ІЧ-спектроскопія заснована на тому, що зразок поглинає частину інфрачервоного випромінювання, що проходить крізь нього, а частину - пропускає. Можна зареєструвати пройдене крізь зразок випромінювання та отримати спектр пропускання або спектр поглинання. Спектр містить деякий набір смуг різної інтенсивності, який визначається хімічним складом зразка. Кожна речовина має свій неповторний хімічний склад і будову з утворених

його молекул і, відповідно, свій унікальний спектр поглинання, який служить так званим «молекулярним відбитком» для даної речовини. Зазвичай інфрачервону область умовно поділяють на ближню ($\lambda \approx 0,75\text{-}2,5$ мкм), середню ($\lambda \approx 2,5\text{-}50$ мкм) та дальню ($\lambda \approx 50\text{-}2000$ мкм). При проходженні ІЧ-опромінення через речовину відбувається його поглинання на частотах, співпадаючих із деякими коливальними і обертальними частотами молекул або з частотами коливання кристалічної ґратки. В результаті інтенсивність ІЧ-опромінення на цих частотах падає – утворюються полоси поглинання. Відомо, що положення піків поглинання характерно для окремих груп атомів, а їх інтенсивність прямо пропорційна їх концентрації у речовині. Це означає, що зміна інтенсивності поглинання може дати інформацію про кількісний вклад цієї компоненти до складу, або навпаки якщо задачею є створення речовини із певними характеристиками, то підбором компоненти можемо отримати необхідну спектральну характеристику [11].

1.3.2. Методи аналізу параметрів структур

Для аналізу об'єктів що мають симетрію можна застосовувати фактор-груповий метод структурного аналізу для твердих тіл. Можливі лише певні положення симетріх, які можуть займати атоми, іони і молекули в елементарній комірці кристалічної ґратки. Для прикладу за основу розглянемо структуру якій характерний наступний набір окремих позицій симетрії – $C_1(16)$; $C_2(8)$; $/2C_i(8)/$; $/2S_4(4)/$, де символ C означає симетрію по Шенфлісу, у скобках приведено число атомів, іонів, які можуть бути розташовані в даних позиціях симетрії, цифра перед літерою, наприклад, 2 перед S_4 означає число елементів симетрії даного виду. Скобками // виділені ті окремі положення, які є точками перетину всіх елементів симетрії даного типу. Наведені позначення вказують, що для даного з'єднання маємо: 16-ти кратна позиція симетрії C , одна восьмикратна позиція симетрії C_2 , по дві,

відмінних одна від одної восьмикратні позиції C_i і чотирьохкратна позиція симетрії S_4 , відповідно.

Окремі положення симетрії, які має зайняти 24 атоми з'єднання CdMoO_4 (4 молекули в елементарній комірці) визначаються із кореляційних таблиць по наступним правилам:

- симетрія нейтральної або іонної молекули в кристалічному з'єднанні не може мати симетрію вище її симетрії у вільному стані;
- симетрія молекули (іона) в кристалічній елементарній ґратці як правило, знижується;
- деякі елементи симетрії можуть зберегтися і стати спільними для молекули (іону) у вільному стані, і для її кристалічного оточення;
- в цьому випадку центр мас молекули (іону), який розміщений в точці елементарної комірки називають позицією, окремим положенням або сайт-положенням;
- вказані позиції інваріантні (незмінні) відносно деяких операцій симетрії просторової групи;
- сукупність таких операцій симетрії утворює позиційну (точкову) групу симетрії, яку називають також сайт-групою (визначається на основі можливих наборів окремих позицій всіх 230 просторових груп);
- сайт-група іону, молекули в кристалі має бути одночасно підгрупою групи симетрії кристалу і підгрупою групи симетрії вільної молекули (іону).

Відповідно до сформованих правил, атоми та іони з'єднання CdMoO_4 (рис. 1.3.2.1) можуть займати наступні окремі положення симетрії: 16 атомів кисню в позиції C_1 , 4 атома Cd в позиції S_4 , 4 атома Mo також в позиції S_4 . Це виходить із того, що тільки ці окремі позиції симетрії одночасно є підгрупами симетрії кристалічного з'єднання C_{6h}^6 і групи симетрії T_d іону MoO_4^{2-} у вільному стані.

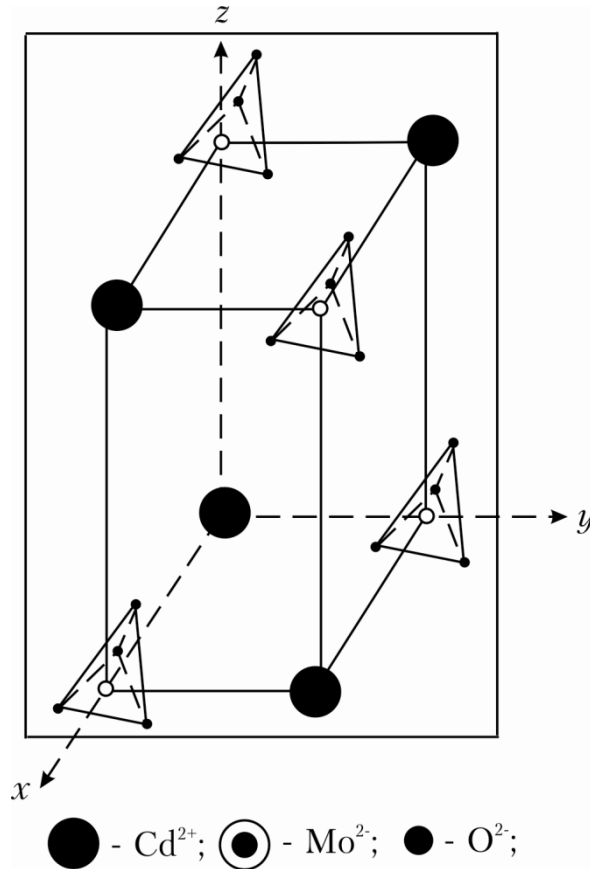


Рис. 1.3.2.1. Структура кристала CdMoO_4 , просторова група C_{4h}^6 .

Співвідношення між групами і підгрупами кристалографічних точкових груп дозволяють визначити підгрупи груп симетрії кристалографічного простору та позиційної симетрії.

По алгоритму записуємо характери нерприводимих представлень (НП) точкових груп симетрії C_{4h}^6 , аналізуються атоми, іони елементарної комірки і ті, що не змінюють свого положення при дії на них елементів симетрії. Для об'ємоцентрованої елементарної комірки правомірно розглядати не всю елементарну комірку, а її половину, так звану примітивну, що має в даному випадку не 24 атоми, а 12 атомів.

Для розкладу приводимих представлень (ПП) на неприводимі (НП) існують деякі правила. Число атомів комірки, що не змінюють положення при дії операцій симетрії даної групи, так зване число інваріантних атомів і число аналогічних атомів при операціях трансляції і обертанні системи як цілого розкладаються на НП групі C_{4h}^6 по формулі:

$$n^{(\alpha)} = \frac{1}{g} \sum_{\rho} n_{\rho} \chi_{\rho}(R) \chi'_{\rho}(R) \quad (1.3.2.1)$$

де $(n^{(\alpha)})$ – число разів, яке дане НП входить в ПП. Характери $(\chi'_{\rho}R)$ для НП відомі для всіх просторових груп і приводяться у вигляді таблиць. Для групи C_{4h} ⁶ порядок рівний 8, а порядок класів C_4 та S_4 рівний 2 для кожного.

Характери $(\chi'_{\rho}R)$ для повного коливального представлення (ПКП) для всіх коливань розраховують по формулі:

$$\chi_{\rho}(R) = U_R(\pm 1 + 2 \cos 2\pi k/n) \quad (1.3.2.2)$$

Аналогічно розраховують характери для трансляційних (T) та обертальних (V) коливань.

Повне коливальне представлення поділяється на наступні коливання: $\Gamma_v(n_i) = 3A_g + 5A_u + 5B_g + 3B_u + 5E_g + 5E_u$. Для трансляційних і обертальних коливань відповідне представлення має вигляд: $\Gamma_v(T) = 2A_u + 2B_g + 2E_g + 2E_u$ та $\Gamma_v(R) = A_g + B_u + E_g + E_u$. Різниця між ними дає представлення для внутрішніх коливань іонів MoO_4^{2-} .

Нормальні коливання розрізняють по симетрії, а відповідно, їх інтенсивності залежать від поляризації збуджуючого опромінення. Для віднесення смуг спектру по типам симетрії необхідні відповідні експериментальні поляризаційні дослідження, що можливі при вивченні спектрів таких речовин.

При взаємодії електромагнітної хвилі зі структурою зразків може відбуватися відбиття, поглинання, розсіювання і перевипромінення хвилі. Таким чином, отримання даних про оптичні характеристики зразка є важкою задачею через одночасність протікання процесів, що залежать від властивостей самого зразка (оптичні параметри, геометричні розміри, геометрія поверхонь) та від випромінення (довжина хвилі, форма пучка, ступінь його сфокусованості). Однак ці параметри є необхідними для

проектування та розробки нових структур та приладів на їх основі. Методи математичного моделювання дозволяють нам створювати фізичну модель, описувати її певним математичним апаратом з певною точністю. Методи розрахунків можна поділити на прямі та непрямі. Прямі мають суворі обмеження на властивостях використаного зразка для можливості застосування певного метода для його опису. В основі методів зазвичай є закони Бугера-Бера, Кубелки-Мунка або дифузійне наближення.

Існує чимало методів, завдяки яким можна досить точно описати спектральні залежності коефіцієнтів пропускання та відбивання. Деякі з них досить прості, але отримані результати дають досить велику похибку, деякі методи потребують меншу кількість ітерацій для знаходження необхідної величини з необхідною точністю, а деякі методи можуть навіть не давати результат, коли метод не сходиться.

Порівнюючи методи рекурентних формул (сумування многократних відбивань) та метод граничних умов (прямий матричний метод) ми можемо відмітити достатню точність розрахунків лише при розгляданні падіння на структуру плоскої монохроматичної хвилі, що падає під малими (майже перпендикулярними) кутами. Для цього в матрицях, що описують структуру повинна бути врахована наявність кута падіння, що ускладнює розрахунки. Переваги прямого матричного методу у тому, що при описі багатошарової структури при зміні одного з шарів або товщини певного шару. У другому методі є необхідність перераховувати частинні похідні, що значно ускладнюють розрахунки та збільшують їх час, але в той же час матричний метод застосовується до матриць формату 4×4 , а у методі рекурентних формул 2×2 . Таким чином досить складно підвести підсумки у тому, який з методів більш швидкий та точний для розрахунку. Особливо при описі великої кількості різноманітних складних структур.

Методом прямого перебору можна також отримати необхідні результати, причому метод досить простий і вимагає лише вирішення рівнянь перетворень Фур'є. Ітераційний процес продовжується до тих пір, поки не

буде отримано необхідної точності, однак в цьому методі ми не можемо цілком вважати що цей метод навіть буде сходитись при постановці певних меж точності.

Метод матриць переносу є широко розповсюдженим методом розрахунку оптичних властивостей структур як однорідних так і шарових. У разі шарового середовища завдання про розповсюдження світла в структурі з декількох шарів і знаходженні частот власних оптичних і поляритонних мод шарової структури зводяться до перемножування матриць переносу окремих шарів, з яких складається структура. Для лінійного середовища матриці переносу мають розмірність 2×2 . Конкретний вигляд (вид) матриць визначається вибором пари параметрів (базису), що описують електромагнітне поле. Найбільш часто в якості базису використовуються тангенціальні по відношенню до межі розділу двох середовищ компоненти електричного і магнітного полів або амплітуди хвиль, що розповсюджуються в протилежних напрямках.

Дуже важливу роль в оптиці нанокompatитних структур відіграє модель ефективного середовища. Суть моделі полягає в тому, що ансамбль нанокластерів можна розглядати як деяке нове середовище з ефективною діелектричною проникністю. Перевагою такого підходу є те, що для аналізу розповсюдження випромінювання в нанокompatиті немає необхідності вирішувати рівняння Максвелла в кожній точці простору.

Одним із самих старих, але найбільш широко застосованих моделей ефективного середовища є моделі Максвела-Гарнета та Бругемана, що обумовлено їх фізичною наочністю.

Модель Бругемана застосовується у випадках, коли в композитному середовищі немає можливості виділити матрицю і включення (статистичне середовище). Розглядаючи середовище, утворене шарами із двох матеріалів, враховуємо, що кожна частинка розміщена не в середині матриці, а в деякому ефективному середовищі з ефективною діелектричною проникністю ϵ_{eff} , що відрізняється від діелектричної проникності ϵ_1, ϵ_2 кожної з компонент. Окрім

того, робиться припущення, що на кожен шар діє поле, яке являє собою усереднене по всьому об'єму значення. Таким чином, середнє поле $\langle E \rangle$ визначається полями E_1 і E_2 , які знаходяться в шарах з відповідними ε_1 і ε_2 :

$$\langle E \rangle = f_1 E_1 + f_2 E_2, \quad (1.3.2.3)$$

де f_1 і f_2 – відповідні фактори заповнення ($f_1 + f_2 = 1$).

Враховуючи зв'язок $\langle E \rangle$, E_1 і E_2 , отримуємо:

$$f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{eff}}{2\varepsilon_{eff} + \varepsilon_1} + f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{eff}}{2\varepsilon_{eff} + \varepsilon_2} = 0 \quad (1.3.2.4)$$

В даному випадку дві компоненти, формуючі нанокompозитне середовище рівні. Умовою застосування даної моделі частково вважається обмеження фактора заповнення, обумовлене вимогами контакту між нанокластерами (перколяційні межі):

$$\frac{1}{3} < f < \frac{2}{3} \quad (1.3.2.5)$$

Окрім вказаних двох моделей широкое застосування знаходить модель Ландау-Ліфшица-Луєнгі, для якої

$$\varepsilon_{eff}^{1/3} = \langle \varepsilon^{1/3} \rangle \quad (1.3.2.6)$$

А також досить продуктивне аналітичне представлення Бергмана:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_1 \left(1 - (1 - p) \int_0^1 \frac{g(x, p)}{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} - x} dx \right), \quad (1.3.2.7)$$

де p – пористість, а $g(x, p)$ – функція спектральної щільності, яка не залежить від властивостей матеріалу, з якого утворено композит, а визначається виключно геометрією включень.

Аналізуючи запропоновані моделі можна зробити висновок, що описуючи або моделюючи структуру з великим процентом включень наночастинок доцільніше в подальшому використовувати запропоновану модель Бругемана.

1.4. Перспективи застосування метало-діелектричних структур

Одне з найважливіших напрямків сучасного матеріалознавства пов'язано з проблемами отримання наноструктур із заданими характеристиками і створенням функціональних наноматеріалів на їх основі. Інтерес до наноматеріалів, перш за все пов'язаний з тим, що вони мають характеристики, які не притаманні об'ємним матеріалами, наприклад, специфічні оптичні або магнітні властивості.

Вивчення фотоніки молекулярних систем на поверхні твердого тіла становить значний науковий і практичний інтерес. Це пов'язано з тим, що молекулярна електроніка, оптоелектроніка, проблеми молекулярних хімічних і фізичних сенсорів, молекулярний каталіз і т.п. ґрунтуються на законах обміну енергією і електронами між адсорбованими частинками і твердим тілом.

Як приклад, масив нанопор пористого оксиду алюмінію володіє власною люмінесценцією в блакитній області спектра. Питання, пов'язані з фотолюмінесценцією пористого оксиду алюмінію, обговорюються більше 30 років. У перших роботах по дослідженню плівок пористого оксиду алюмінію, отриманих при різних режимах формування і температурах відпалу, було показано, що спектри і інтенсивність фотолюмінесценції не залежить від чистоти вихідного алюмінію і наявності домішок в ньому [12, 13].

В роботі [14] досліджували фотолюмінісцентні властивості пористих мембран алюмінію, отриманих анодним окисленням з використанням сірчаної кислоти. Автори виявили сині смуги флуоресценції в діапазоні довжин хвиль 400-600 нм, з інтенсивним піком при 460 нм. Інтенсивність флуоресценції пористої плівки оксиду алюмінію збільшилася при відпалі при високій температурі. Інтенсивність флуоресценції пористої структури, виготовленого на основі лужної кислоти, була набагато сильніше, ніж виготовленого з використанням сірчаної кислоти. На підставі отриманих

експериментальних даних був зроблений висновок про те, що отримані плівки можуть стати основою для створення двовимірних фотонних кристалів.

У неорганічних матрицях вдається досягти дуже високих концентрацій молекул без помітного згасання флуоресценції, що дозволяє досліджувати міжмолекулярні взаємодії в умовах істотного зменшення зіткнень процесів. Крім того, виявилося, що малорозмірні структурування призводять до збільшення світлової ефективності електролюмінісцентних пристроїв [15]. Ці дослідження показують, що пористі плівки алюмінію володіють високим потенціалом для використання в електролюмінісцентних пристроях.

В роботі [16] запропоновано використовувати матрицю нанопористого анодованого оксиду алюмінію з наночастинками срібла в якості активних середовищ. При синтезі наночастинок срібла в матриці оксиду алюмінію спостерігається утворення шорсткої структури, як вертикально розташованих циліндричних пор, так і на поверхні мембрани. Коли електромагнітне випромінювання потрапляє на шорстку поверхню, створюється сильне електричне поле за рахунок збудження плазмонів на гострих ребрах структури.

В останні роки подібні композитні структури широко використовуються при розробці наноструктур для застосування в сонячній енергетиці, квантовій електроніці, оптоелектроніці. На цій основі можна створювати різноманітні фільтри, хвилеводи, модулятори для керування світловим потоком та інші прилади.

Як приклад, можливо створювати багат шарові структури, які використовуються в якості фільтрів [17]. Варіюючи структурні параметри кожного з шарів можливо відсікати певні зайві частини спектру, причому в досить точному діапазоні. Іншим прикладом є створення ліній зв'язку у вигляді ланцюжків із острівків наночастинок металів у верхніх шарах структури. Ці структури здатні обробляти та передавати інформацію в реальному часі [18].

На даному етапі дослідження фільтрів є активною темою, тому в даній роботі обмежимося лише нею. У цій області прийнято в якості металів використовувати наночастинки благородних металів, а у якості діелектричної основи – оксиди, сульфати, нітриди та певні з'єднання металів. Виходячи із можливостей застосування певних ефектів, таких як оптична нелінійність, доцільно розглядати матеріали, як TiO_2 , KTiOPO_4 , Al_2O_3 , AlN , SiO_2 , ZnSn .

Вибір матеріалу діелектричної матриці обумовлено наступними критеріями: оптичні параметри (показник заломлення), електрофізичними характеристиками (температурними показниками опору, розширення), і хімічними властивостями або спорідненістю з нанорозмірною металевою компонентою. В якості таких матеріалів як правило використовують оксид кремнію, нітрид кремнію, оксид алюмінію, оксинітрид алюмінію, оксиди титану і хрому, оксид нікелю та інші. Використання оксиду алюмінію обумовлено добре відпрацьованою технологією хімічного отримання пористих шарів. Вакуумні методи дозволяють нам отримати вище перераховані матеріали у вигляді плівкових систем із включеннями наночастинок металів. Іншим гарним представником матеріалу для матриці є TiO_2 . В даній роботі приділено увагу саме TiO_2 через свої гарні електрооптичні властивості. Матеріал володіє високим коефіцієнтом заломлення $n \approx 2,5$, в результаті чого просвітлюючий ефект спостерігається на границях матеріалу із металевими включеннями, що і обумовлює широке його застосування як основи для створення опто-електронних пристроїв.

Для розробки нових нанокомпозитів на основі матриць діелектриків, як TiO_2 з включенням наночастинок срібла необхідні детальні відомості про їх властивості, в тому числі оптичні, щоб прогнозувати характеристики сформованих матеріалів. Для дослідження нелінійних ефектів, котрі проявляються в ІЧ області для нас є цікавим дослідження структур KTiOPO_4 . Новим підходом є розгляд специфічних властивостей виходячи із симетрії будови цих матеріалів. Таким чином, використання нанокомпозитів в

нанотехнології відкриває широкі можливості розробки і формування нових пристроїв.

Висновки до Розділу 1

В даному розділі було описано властивості метало-діелектричних структур та ефектів, через які відбуваються такі явища. Було описано методи отримання таких структур, з яких було обрано метод вакуумного напилення через наведені переваги. Для дослідження зразків було описано та обрано методи спектрофотометрії. Також було описано методи моделювання, які використовуються для дослідження даних структур та особливості їх застосування. Серед цих методів було обрано модель Бругемана, що дозволяє описувати системи композитів з великою часткою включень, у структурах, де відсутня можливість виділити окремо матрицю та включення. Серед описаних методів розрахунку було обрано метод матриць переносу. Також було наведено прикладні області застосування таких структур.

Аналіз різних робіт та публікацій показує, що невирішеними залишаються наступні питання: залежність оптичних властивостей від фізичних параметрів нанорозмірних включень; вплив на оптичні властивості включень навколишнього оточуючого діелектричного середовища; різноманітні структурні зміни.

Через це існує проблемна область – аналіз розмірних і структурних змін компонентів в метало-діелектричних структурах. Для вирішення даних проблем було поставлено наступні задачі: виготовлення метало-діелектричних структур на основі нанорозмірних включень металу в діелектричному середовищі; проведення спектрофотометричних досліджень отриманих метало-діелектричних структур; використання теоретико-групового методу аналізу структур; дослідження спектральних властивостей композитів за допомогою математичного моделювання.

РОЗДІЛ 2. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

В даному розділі описано процеси отримання та дослідження зразків, а також результати вимірювання спектральних залежностей на обраному обладнанні. За отриманими результатами було знайдено спектральні характеристики значень діелектричної поляризованості для різних розмірів включень. Проведено попередній аналіз отриманих спектральних залежностей.

2.1. Методика отримання лабораторних зразків

В розділі 1.2 було попередньо описано методи отримання зразків, серед яких метод вакуумного напилення мав для нас необхідні переваги у порівнянні з іншими розглянутими. У даному методі при створенні зразків, речовину, яку хочемо нанести на підкладку, розміщують в нагрівачі, де вона при досить високій температурі випаровується. У вакуумі, який створюється всередині робочої камери спеціальними насосами, молекули випаруваної речовини вільно і швидко поширюються по об'єму робочого простору камери і досягають поверхні підкладки. Якщо температура підкладки не перевищує критичні порогові значення, відбувається конденсація речовини на підкладці і ріст плівки. На початковому етапі випаровування для уникнення забруднення плівки за рахунок домішок, адсорбованих поверхнею матеріалу, який випаровується, між підкладкою та нагрівачем розміщено заслінку, яка відкривається при виході на робочий режим. Залежно від поставлених до структури вимог, контролюємо час напилення, отриману товщину та температуру процесу. При досягненні отриманих значень заслінка знову перекриває потік речовини і процес зростання плівки припиняється. Нагрівання підкладки в процесі напилення сприяє десорбції її поверхнею атомів розпиленої речовини, що також створює умови для покращення

структури отриманої плівки. Під час всіх операцій працює система відкачування, що підтримує вакуум близько 10^{-4} Па.

Для створення необхідних зразків використовувалася установка УВН-2М, де на скляну пластинку напиляли шари TiO_2 та наночастинки срібла в різних режимах. Це дозволило отримувати необхідні рівномірні розподіли наночастинок по об'єму структури та формувати структури з різними концентраціями наночастинок [19, 20]. Процес напилення контролювався методом кварцового резонансу.

Комплекси складу KTiOPO_4 (КТР) вирощували за добре описаною методикою [21] із гомогенний розчинів-розплавів систем KPO_3 , $\text{K}_2\text{P}_4\text{O}_{11}$, KH_2PO_4 - TiO_2 , із програмним охолодженням від 1000 – 1100 °С зі швидкістю 25-30 °/год. Монокристали КТР синтезувалися розмірами 3x5x8 мм. Із монокристалів шліфуванням-поліруванням із застосуванням алмазних порошків виготовлялися орієнтуючі пластини. Кінцева чистота обробки поверхні складала не більше 0,05 мкм.

Після цього зі зразків знімалися необхідні характеристики для подальшого аналізу.

2.2 Спектрофотометричні дослідження

Для дослідження спектральних характеристик зразків було застосовано прилади Specord 75 та СФ-16, переваги, особливості роботи та межі застосування яких зазначено в першому розділі даної роботи. Відповідно до того, що властивості, які нас цікавлять у досліджувальних структур проявляються у різних спектральних діапазонах, то структури TiO_2 із наночастинками срібла досліджувалися у діапазоні 0,2-1,2 мкм на приладі Specord 75, а зразки KTiOPO_4 на приладі СФ-16 у діапазоні $4000\text{-}50\text{ см}^{-1}$ (2,5-200 мкм).

Спектрофотометр SPECORD 75 IR автоматично реєструє інфрачервоні спектри пропускання досліджуваних зразків в діапазоні $4000\text{-}50\text{ см}^{-1}$. Так як у

цьому спектральному діапазоні лежать смуги поглинання майже всіх функціональних груп органічних молекул, а на основі отриманих спектрів можна як інтенсифікувати, так і перевіряти частоти та аналізувати структуру речовин.

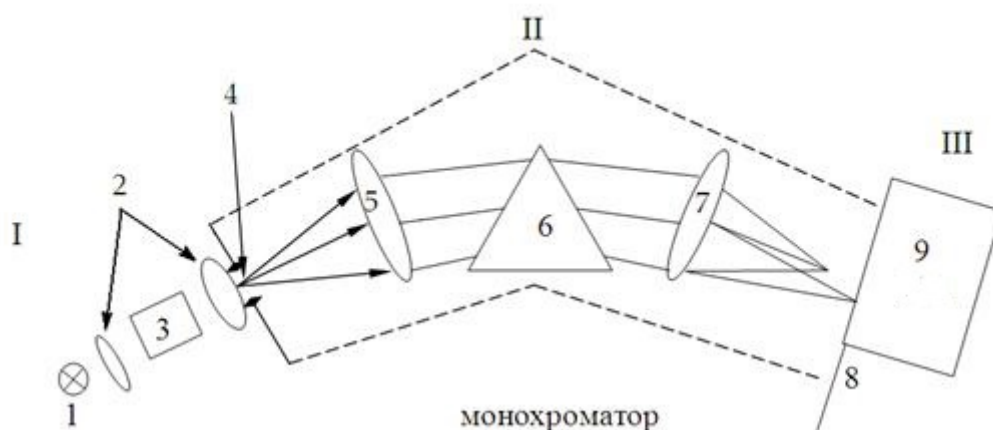


Рис. 2.2.1. Принципова схема спектрального пристрою

Принципова схема будь-якого спектрального приладу складається з трьох основних частин (рис. 2.2.1): освітлювальної I, спектральної (оптичної) II, і приймальної - яка реєструє III.

В освітлювальну частину входять джерело світла 1 і конденсорні лінзи або дзеркала 2, рівномірно висвітлюють вхідну щілину приладу 4. У кюветі 3 встановлюється досліджуваний і еталонний зразок.

Спектральна частина (монохроматор) містить вхідний об'єктив 5 і оптичну диференційну систему 6. Вихідний об'єктив 7. У фокальній площині 8 встановлюється пристрій, що реєструє 9.

Процентні коефіцієнти пропускання зразків визначаються двопробним способом за принципом оптичного диференціювання. Дзеркальний модуль із обертальним секторним диском почергово направляє обидва початкові промені від джерела до зразка та еталонної проби до входу монохроматора. Виділений компонент модульованого таким чином опромінення падає на приймаючий термоелемент, на який проектується вихід монохроматора. Приймач опромінення видає сигнал, відповідно, пропорційно інтенсивності монохроматичних компонент, котрі пройшли

через обидві проби (зразок та еталон). Коли інтенсивність цих компонент рівні між собою, загальний електричний сигнал буде постійним. І момент порушення рівності інтенсивності в результаті різноманітних поглинальних властивостей обох проб, на виході приймача виникає змінна напруга. Ця напруга керує після відповідного підсилення серводвигуном вимірювальної діафрагми, яка регулює січення пучка порівняння. Наступна система регулювання змінює інтенсивність пучка, що проходить крізь еталонну пробу на стільки, щоб вона знову зрівнялася із інтенсивністю пучка вимірювання. При зміні хвильового числа виділеної монохроматичної компоненти опромінення, отвір вимірювальної діафрагми описує шуканий спектр пропускання. При повільному повороті діафрагма вирізає вузькі ділянки спектру, і на стрічці самописця викреслюється крива залежності пропускання від довжини хвилі опромінення.

При записі спектрів твердих речовин оптимальною є товщина шару зразка в межах від десятих часток до декількох мікрон. Так як суцільні шари деяких мінералів отримати дуже складно, то вдаються до універсальних методів пресування тонкого порошку проби із будь-якою речовиною, прозорою в досліджуваній області спектру. При підготовці порошків необхідно, щоб частинки проби були порівняні із довжиною хвилі опромінення, інакше можливе сильне розсіювання ІЧ випромінювання.

Для реєстрації спектрів відбивання виготовлявся оптичний пристрій, що дозволяв досліджувати монокристалічні зразки малих розмірів. В експериментах на відбиття кут падіння променя на зразок складав $1,5^\circ$. Відхилення вісі кристалу від установочних напрямків не переважала $3,5^\circ$. При дослідженні в поляризованому світлі використовувати поляризатори із набору поліетиленових пластин, встановлених під кутом Брюстера до оптичної вісі. Ступінь поляризації світла складала не менше 90%. Точність визначення максимумів спектральних кривих в частотних діапазонах 1000-200 і 200-50 см^{-1} складала ± 1 і $\pm 1,5 \text{ см}^{-1}$ відповідно. Достовірність вимірів контролювалася на тестовому кристалі літію із добре відомими

спектральними характеристиками. Отримані спектральні характеристики представлено нижче:

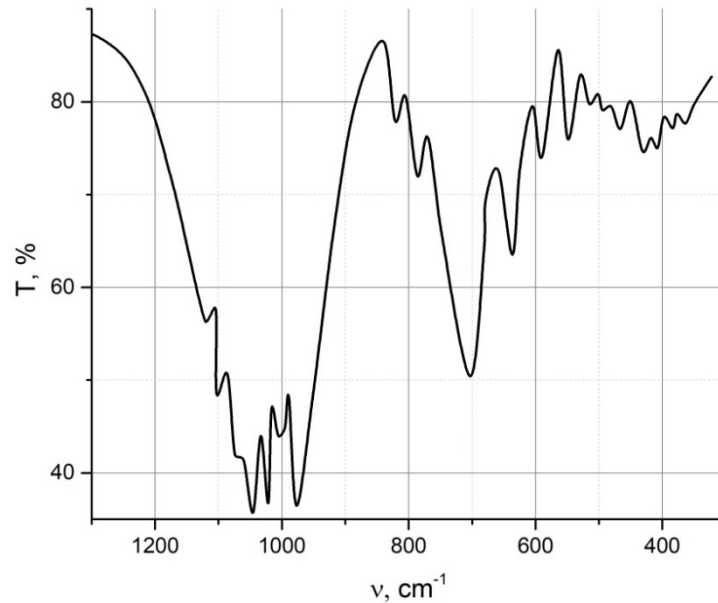


Рис. 2.2.2. Спектральна залежність коефіцієнта пропускання T від частоти ν структури KTiOPO_4

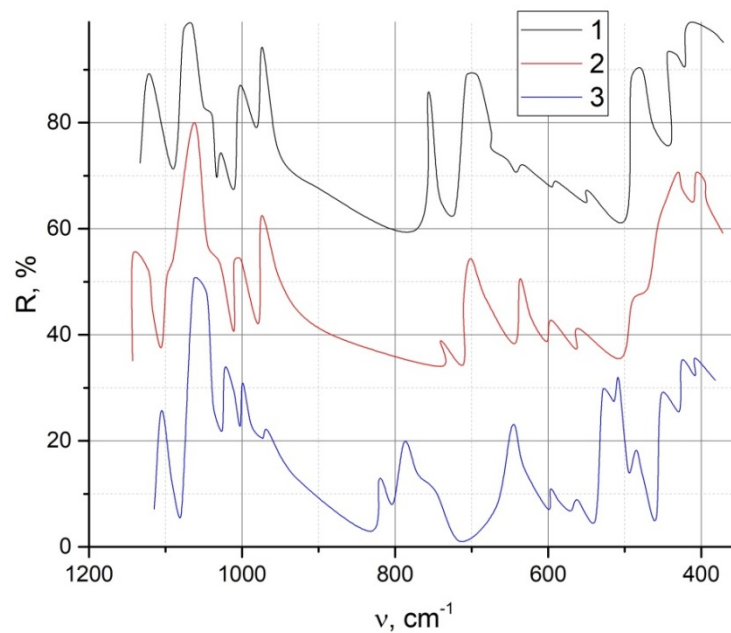


Рис. 2.2.3. Спектральні залежності коефіцієнта відбиття поляризованого в діапазоні $1200\text{-}400\text{ см}^{-1}$ ІЧ опромінення від х-та z- зрізів монокристалу KTiOPO_4 при напрямленні електричного вектору вздовж: 1- вісі x, B_1 - тип коливань, 2- вісі y, B_2 – тип коливань, 3- вісі z, A_1 - тип коливань

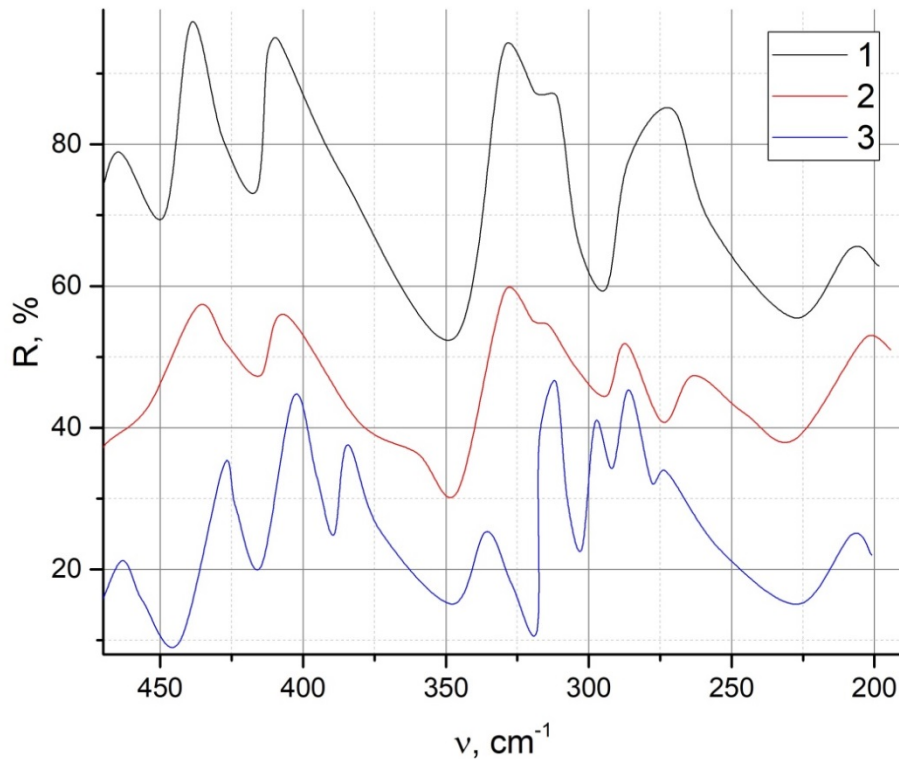


Рис. 2.2.4. Спектральні залежності коефіцієнта відбиття поляризованого в діапазоні 500-200 cm^{-1} ІЧ опромінення від кристалографічних площин монокристалу KTiOPO_4 при на напрямі електричного вектору вздовж осей: 1- x, 2- y, 3- z.

Для дослідження зразків у видимому діапазоні використовувався спектрофотометр СФ-16А, що застосовується для визначення пропускання (оптичної щільності) рідких та твердих прозорих речовин в спектральному діапазоні 220 – 1200 нм. Принцип дії такого приладу оснований на вимірюванні пропускання випромінювання через зразки, відносно еталону. Еталон і зразок розміщують по черзі на шляху променя світла певної довжини хвилі, відповідно до показів монохроматора. Вимірювання проводиться компенсаційним методом. До монохроматора по черзі вводять контрольний зразок та досліджуваний та знімаються показники. При вводиті контрольного зразка стрілку міліамперметра приводять до центрального положення, і величину встановленого при цьому світлового потоку приймають за 100% пропускання. При вводиті в потік досліджуваного зразка відхилення стрілка міліамперметра приводять до центру обертання ручки

потенціометра. Величина коефіцієнта пропускання відрховується по шкалі потенціометра, градуйованого у відсотках пропускання пропорційно опору потенціометра. В якості джерела опромінення можна використовувати як лампу розжарювання (340-1100 нм) так і водневу або ртутну лампи (186-350 нм). Обравши певну шкалу для необхідної точності проводиться вимірювання зразків, змінюючи довжину хвилі опромінення. Для роботи пристрою в широкому діапазоні спектру використовують два фотоелементи і два джерела суцільного спектру. При вимірюванні в діапазоні спектрів 320 – 380 нм та 590 – 700 нм необхідно в світловий потік поставити фільтри УФС2 або ОС14 відповідно до необхідних діапазонів.

По результатам спектрофотометричних вимірів коефіцієнтів пропускання та відбивання остівкових плівок срібла та електронно мікроскопічних досліджень розмірів частинок металів на основі методу, представленому в роботі [33] визначено спектральні та розмірні характеристики оптичних параметрів наночатинок срібла, а саме значення діелектричної проникності ε та значення комплексної діелектричної поляризованості α_1 та α_2 . Результати досліджень представлено на наступних графіках. Ці дані будуть використані в подальшому (розділ 3) для розрахунку електро-магнітного відгуку метало-діелектричних нанокомпозитних структур на основі частинок срібла.

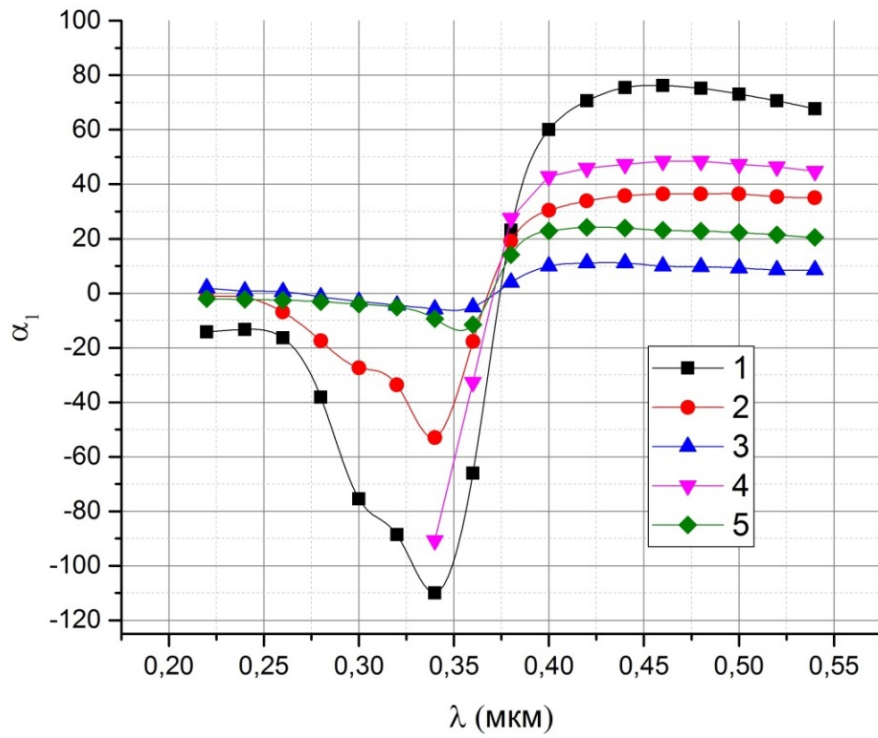


Рис. 2.2.5. Спектральна залежність α_1 , де 1- 2,5 нм, 2- 4 нм, 3- 8 нм, 4- 3 нм, 5 – 5 нм - відповідні радіуси наночастинок срібла

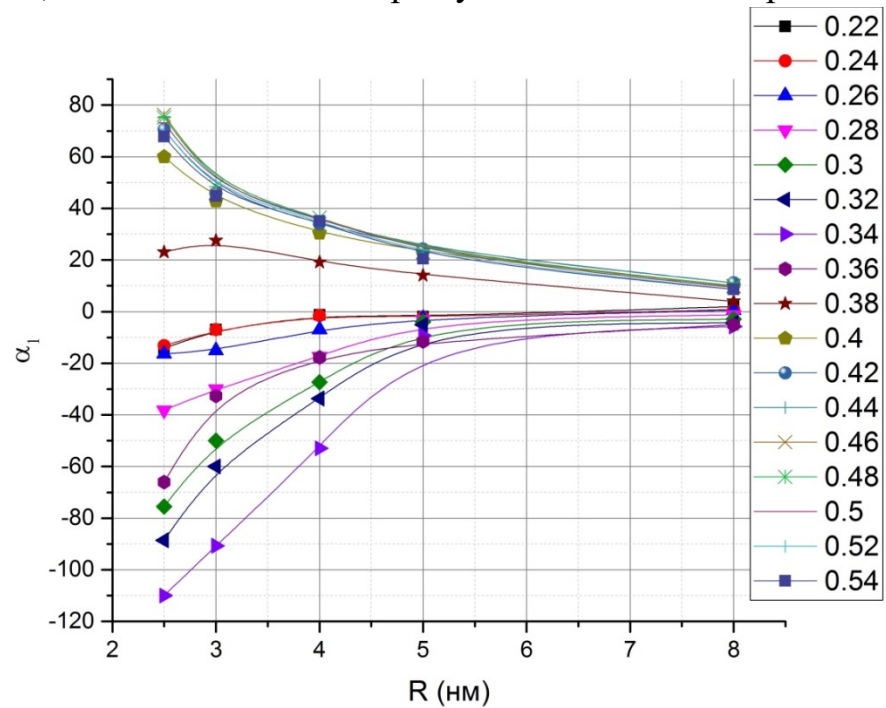


Рис. 2.2.6. Залежність α_1 від радіуса частинки для різних довжин хвилі опромінення (від 0,22 до 0,54 мкм) для наночастинок срібла

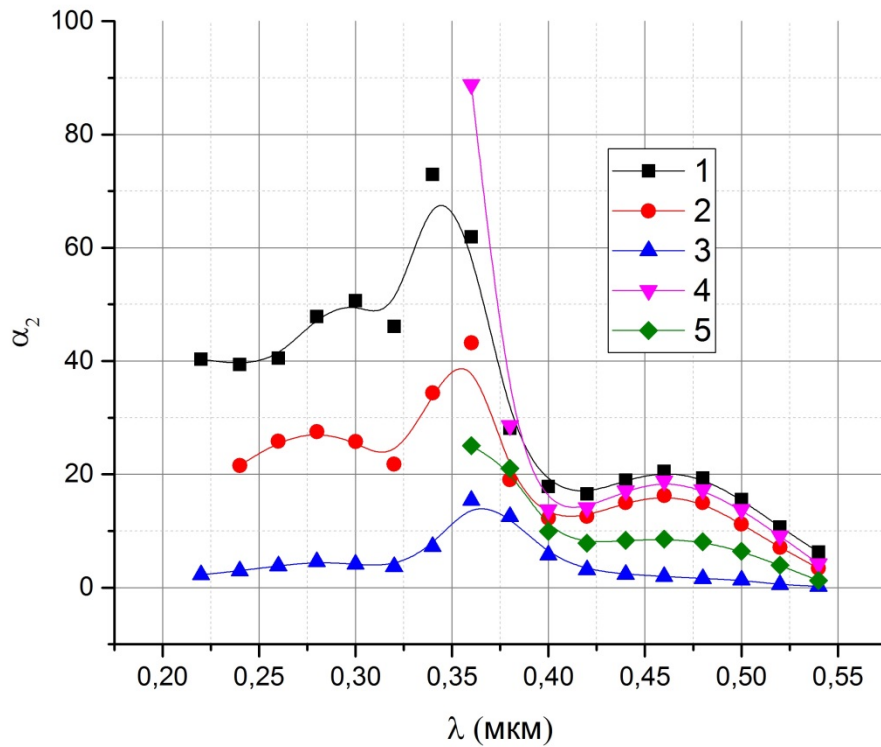


Рис. 2.2.7. Спектральна залежність α_2 , де 1- 2,5 нм, 2- 4 нм, 3- 8 нм, 4- 3 нм, 5 – 5 нм - відповідні радіуси наночастинок срібла

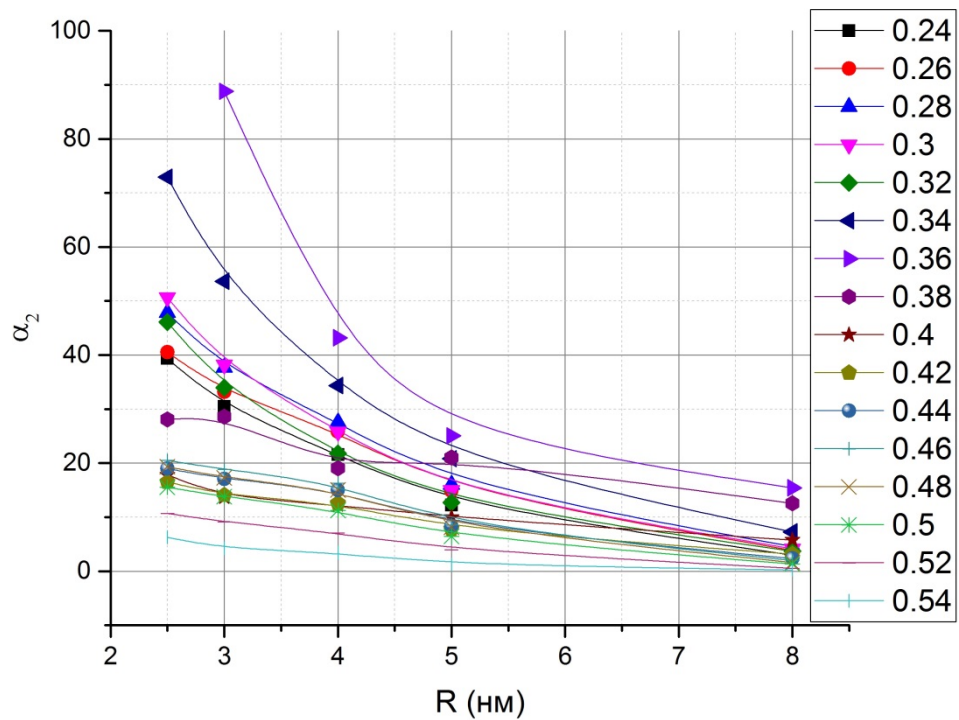


Рис. 2.2.8. Залежність α_2 від радіуса частинки для різних довжин хвилі опромінення (від 0,22 до 0,54 мкм) для наночастинок срібла

2.3. Аналіз експериментальних результатів

При попередньому розгляді спектральних характеристик КТР можна помітити різкі зміни, які проявляються або самостійно або у певних діапазонах. По всьому спектру ці прояви помітно у семи областях: на $1125 - 975 \text{ см}^{-1}$; на $820 - 780 \text{ см}^{-1}$; на 705 см^{-1} ; на $640 - 545 \text{ см}^{-1}$; на 385 см^{-1} ; та на $330 - 220 \text{ см}^{-1}$.

При розгляді структури TiO_2 із включенням наночастинок срібла помітно значні зміни у спектральному діапазоні $0,2-0,56 \text{ мкм}$, де зі збільшенням радіуса частинок від $2,5$ до 8 нм спостерігається зменшення значень дійсної (від -10 до -100 на довжині хвилі $0,34 \text{ мкм}$) та уявної частини (від 10 до 70 на довжині хвилі $0,36 \text{ мкм}$) комплексної діелектричної поляризованості α_1 та α_2 .

Для більш повного дослідження структурних внесків у зміни спектральних залежностей необхідно провести більш детальний аналіз.

Висновки до Розділу 2

Використання методу вакуумного напилення дозволило отримати необхідну різноманітність зразків із різним набором структурних включень. В результаті дослідження створених зразків були отримані необхідні спектральні характеристики. Попередній аналіз структур КТР показав прояви цікавих нам ефектів у обраному частотному діапазоні. Виражені прояви цих ефектів було розділено на сім вказаних областей із різною кількістю піків. При дослідженні структур TiO_2 зі сріблом спостерігалися зміни спектральних характеристик при змінах розмірів металевих включень. Для подальшого використання отриманих даних необхідно провести подальший аналіз.

РОЗДІЛ 3. ТЕОРЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

В даному розділі приводяться методики, на основі яких проведено числові розрахунки спектральних характеристик коефіцієнтів відбивання та пропускання металодіелектричних структур, що представляють великий практичний інтерес для їх подальшого використання. На основі розрахунків визначено фактори ефективності розсіювання та поглинання структур та коефіцієнти A , R , T . Представлено порівняльний аналіз результатів числового експерименту. Надані рекомендації щодо практичного застосування в якості селективних покриттів розроблених металодіелектричних структур.

3.1. Дослідження структури KTiOPO_4

Дослідження діелектричних матеріалів складу KTiOPO_4 в спектральному діапазоні $1500 - 50 \text{ см}^{-1}$ дозволяє проаналізувати експериментальні результати, описати зміни оптичних властивостей в залежності від геометрії, симетрії структурних елементів та інших факторів.

По рентгеноструктурним даним [22], з'єднання KTiOPO_4 відноситься до просторової групи симетрії C_{2v}^9 із окремим положенням симетрії $C_1(4)$, має 8 формульних одиниць в елементарній комірці. В цьому випадку найбільш енергетично вигідні положення структури PO_4 - групи комплексу визначаються їх позиційною симетрією $C_1(4)$ в комплексі призводить до оптичної активності всіх 9 коливань тетраедру PO_4 ($A_1 + E + 2F$), із одним однократно, одним двократно і двома трикратно виродженими енергетичними складовими, відповідно. Фактор-груповий аналіз, по аналогії із представленим вище (розділ 1.3) дозволяє дослідити спектри поглинання і відбиття з'єднання KTiOPO_4 в наближені просторової групи симетрії C_{2v}^9 із

числом формульних одиниць (Z)=8 [22]. Послідовна кореляція неприводимих представлень вхідних груп симетрії структурних елементів – тетраедричної $[\text{PO}_4]$ та октаедричної $[\text{TiO}_6]$ груп по представленням позиційної симетрії (C_I), а після по фактор-групі C_{2v} просторової групи C_{2v}^9 представлено в табл.1.

Таблица 1

Кореляція представлень тетраедричної $[\text{PO}_4]$ та октаедричної $[\text{TiO}_6]$ груп з фактор-групою C_{2v}

$[\text{PO}_4] T_d$		Позиція C_I		Фактор-група C_{2v}	$[\text{TiO}_6] O_h$		Позиція C_I		Фактор-група C_{2v}
ν_1	$A_1 (980 \text{ cm}^{-1})$	ν_s	A	$A_1(z)$	ν_1	A_{1g}	ν_s	A	$A_1(z)$
					ν_2	E_g	δ_s	$2A$	$2A_1(z)$
ν_2	$E (400 \text{ cm}^{-1})$	δ_s	A	$A_1(z)$	ν_3	F_{1u}	δ	A	$A_1(z)$
			A	A_2				A	$B_1(x)$
ν_3	$F_2 (1050 \text{ cm}^{-1})$	ν_{as}	A	$A_1(z)$				A	$B_2(y)$
			A	$B_1(x)$	ν_4	F_{1u}	ν	A	$A_1(z)$
			A	$B_2(y)$				A	$B_1(x)$
ν_4	$F_2 (500 \text{ cm}^{-1})$	δ_{as}	A	$A_1(z)$	ν_5	F_{2g}	δ	A	$B_2(y)$
			A	$B_1(x)$				$2A$	$2A_2$
			A	$B_2(y)$	ν_6	F_{2u}	δ	A	$A_1(z)$
								A	$B_1(x)$
								A	$B_2(y)$

Отриманий спектр складається із майже 25 смуг коливань молекулярних груп $[\text{PO}_4]$ та $[\text{TiO}_6]$ в діапазоні $1200\text{-}350 \text{ cm}^{-1}$ (рис.2.2.2). На основі теоретико-групового аналізу проведено віднесення смуг до включень елементів $[\text{PO}_4]$ та $[\text{TiO}_6]$.

Розширений спектральний діапазон до 200 см^{-1} дозволив більш повно описати найважливіший структурний комплекс $[\text{TiO}_6]$. Крім того, синтезовані монокристали комплексу КТР (KTiOPO_4) було сформовано достатніх розмірів ($3 \times 5 \times 8\text{ мм}$), щоб приготувати зрізи для отримання спектрів відбиття уздовж трьох кристалографічних напрямків ґратки кристала, що дозволило більш надійно віднести коливальні моди за типами та формами коливань, а також висунути припущення про ступінь спотворення основних структурних комплексів ґратки.

Поляризаційні визначення за спектрами відбиття (рис. 2.2.3) дозволили однозначно віднести інтенсивний діапазон $1200\text{--}950\text{ см}^{-1}$ в спектрах поглинання до антисиметричних валентних коливань ν_3 тетраедричних груп $[\text{PO}_4]$. Дійсно, відповідно до табл. 1, в положенні C_1 мода F_2 розщеплюється на три компоненти ($A_1(z)$, $B_1(x)$, $B_2(y)$) по кристалографічним осях, що і зафіксовано в спектрах (рис. 2.2.3). Згідно кореляційному принципу, оптично активне коливання ν_1 тетраедра в кристалічному полі ґратки поляризоване тільки по осі z . Тому слабкі смуги при 820 і 780 см^{-1} (рис. 2.2.2), що мають складову дипольного моменту тільки по z -осі (рис. 2.2.3), можна віднести до симетричних валентних коливань груп $[\text{PO}_4]$. Аналогічні ознаки для смуги 385 см^{-1} свідчать про приналежність її до симетричного деформаційного коливання ν_2 тетраедра $[\text{PO}_4]$.

Три інтенсивні смуги в області $650\text{--}550\text{ см}^{-1}$ з компонентами дипольного моменту по осях x , y , z (рис. 2.2.3) по кореляції (табл. 1) можуть бути віднесені до антисиметричних деформацій ν_4 тетраедричного кута. Спектральний діапазон цих коливань відповідає емпіричним [23] і розрахунковим [24] даними коливальних спектрів ряду ортофосфатів рідкоземельних елементів.

Інші смуги спектра КТР (інтенсивна біля 700 см^{-1} , мультиплетна в діапазонах $500\text{--}400$ і $350\text{--}200\text{ см}^{-1}$, належить коливанням фрагменту $[\text{TiO}_6]$.

Дійсно, всі смуги в цих областях (рис. 2.2.2) мають складові дипольного моменту за трьома кристалографічними осями (рис. 2.2.3, 2.2.4), що по кореляції (табл. 1) відповідає F_{lu} - типу коливань октаедра. Активні в ІЧ спектрах коливання октаедра цього типу є валентними ν_4 і деформаційними ν_3 [25]. Також відомо, що коливанню ν_4 (F_{lu}) спотвореного октаедра $[\text{TiO}_6]$ метатитанату барію в полях тетрагональної, орторомбічної і ромбоєдричної сингонії приписують смуги в області $500\text{-}600\text{ см}^{-1}$ [26]. При конденсації фрагментів $[\text{TiO}_6]$ по ребрах, частота ν_4 (F_{lu}) зміщується до високих частот на $300\text{-}200\text{ см}^{-1}$ [27]. До деформаційних коливань ланцюжка О-Ті-О цього ж типу симетрії F_{lu} (ν_3) відносять смуги в ІЧ спектрах метатитанатів барію і стронцію в області $400\text{-}300\text{ см}^{-1}$ [26, 28]. Відповідно таким емпіричним характеристикам спектрального прояву групування $[\text{TiO}_6]$, виявлені смуги в області $500\text{-}390\text{ см}^{-1}$ досліджуваного спектра KTiOPO_4 можна віднести до валентних ν_4 (F_{lu}), а в області $350\text{-}200\text{ см}^{-1}$ - до деформаційних ν_3 (F_{lu}) коливань ґратки (рис. 2.2.4).

При дослідження спектральних характеристик особливо слід зупинитися на природі смуг близько 700 і 500 см^{-1} (рис. 2.2.2) угруповання $[\text{TiO}_6]$ зі складовими дипольного моменту відповідно по осях x , y (рис. 2.2.3 (1) - $750, 700\text{ см}^{-1}$, рис. 2.2.3 (2) - $730, 700\text{ см}^{-1}$) і z (рис. 2.2.3 (3) - $510, 490\text{ см}^{-1}$). Значна інтенсивність і вибірковість напрямків компонентів векторів цих смуг перебувають у протиріччі з кореляцією розщеплення коливань ν_4 (F_{lu}) по кристалографічним осям в полі орторомбічної симетрії (табл. 1). Наявність смуг 700 і 500 см^{-1} , поляризованих відповідно у взаємно перпендикулярних площинах октаедра, можна пояснити в наближенні тетрагонального спотворення O_h до D_{4h} , що супроводжується дозволом в ІЧ спектрах коливальних мод типу $A(z)$ і $E(x, y)$ згідно з правилами відбору для симетрії з віссю четвертого порядку [25].

Ідентичність форм і збіг максимумів у спектральних характеристиках підтверджують приналежність кристалу до просторової групи C_{2v}^9 [22] і розміщення полярної осі уздовж напрямку X .

Смути з максимумами в області 460, 408, 333, 280 і 269 см^{-1} , зареєстровані в спектрах для напрямку Y , Z кристала, а також 6 коливань, відповідних напрямку X , відносяться до коливань в підґратці $[\text{TiO}_6]$.

Таким чином, для спектрів пропускання діапазон нижче 200 см^{-1} менш інформативний діапазону 500-200 см^{-1} , в якому спостерігається 10 смуг, характерних для деформаційних і валентних коливань підґраток фосфору і титану, що є наслідком порошкоподібного стану речовини. По поляризаційним спектрам відображення було проведено віднесення частотних смуг, відповідних запропонованому розміщенню структурних елементів ґратки кристала.

З робіт [29, 30] відомо, що в матеріалах подібного класу, елементи, відповідні за нелінійні оптичні властивості, є укорочення зв'язку Ti-O . Узагальнюючи спектральні дані діапазону 500 - 50 см^{-1} і запропоновану модель розташування кисневих оточень фосфору і титану, можна припустити, що укорочений зв'язок Ti-O розташовано на короткій діагоналі паралелограма, утвореного спотворенням октаедра в його екваторіальному перетині. При цьому величина спотворення повинна залежати від щільності упаковки компонентів, що утворюють ланцюжок $[\text{PO}_4] - [\text{TiO}_6]$ в напрямку осі X кристала.

Для опису електрооптичних параметрів фосфатних кристалів, з яких чимала кількість мають сегнетоелектричні властивості, необхідна також інформація про наявність водневих зв'язків (Н- зв'язків), що грають істотну роль при сегнетоелектричних фазових переходах. У зв'язку з цим було досліджено наявність або відсутність кристалізованої і сорбованої води, а також лужних фосфатних груп в зразках з'єднання KTiOPO_4 . Спектри зразків,

розігрітих протягом 6 годин при температурі 200°C, втрачали інтенсивні смуги сорбованої води (валентне коливання ОН-груп при 3450 см^{-1} , деформаційне - при 1640 см^{-1}). Однак слабка одинична смуга в цій області спектра була зафіксована і після нагріву зразка, що можна пояснити наявністю не більше однієї молекули H_2O на формульну одиницю з'єднання. Не було виявлено в спектрах смуг поглинання в області коливань лужних фосфатних груп РОН у діапазонах 2900-2300 та 1200-1400 см^{-1} .

3.2. Методика розрахунку коефіцієнтів K_n та K_p

Чисельні розрахунки коефіцієнтів K_n та K_p сферичних частинок срібла різних радіусів в діапазонах довжин хвилі опромінення 0,2 – 0,56 мкм було проведено на основі формул Релея-Мі [31] та отриманих експериментально значеннях комплексної діелектричної поляризованості $\alpha = \alpha_1 + i\alpha_2$ окремих частинок.

Питоме поглинання частинок β задається рівнянням:

$$\beta = \frac{K_n}{K_p}, \quad (3.2.1)$$

де K_n і K_p – відповідні фактори ефективності поглинання та розсіювання частинок. В дипольному наближенні вони можуть бути виражені через питому (безрозмірну) діелектричну поляризованість α наступними формулами:

$$K_n = \frac{4}{3} \frac{\omega}{c} R_0 \alpha_2, \quad (3.2.2)$$

$$K_p = \frac{8}{27} \frac{\omega^4}{c^4} R_0^4 (\alpha_1^2 + \alpha_2^2). \quad (3.2.3)$$

У випадку сферичних мікрочастинок можна скористуватись відомими формулами наближення Релея ($R_0 \ll \lambda$), що зв'язують σ_n з α або ε частинок, легко отримати наступні еквівалентні один одному співвідношення:

$$K_n = \frac{8\pi}{3} \alpha_2' \frac{R_0}{\lambda} \quad (3.2.4)$$

$$K_{\Pi} = 24\pi \frac{\varepsilon_2}{[(\varepsilon_1 + 2)^2 + \varepsilon_2^2]} \frac{R_0}{\lambda}, \quad (3.2.5)$$

де α'_2 - частина питомої динамічної поляризованості $\alpha' = 4\pi\alpha V$ частинок об'єму V , ε_1 і ε_2 - дійсною і уявні частини діелектричної проникності частинок.

Значення діелектричної поляризованості можна отримати з діелектричної проникності:

$$\alpha_1 = \frac{3[(\varepsilon_1 - \varepsilon_M)(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_M) + \varepsilon_2^2]}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_M)^2 + \varepsilon_2^2}, \quad (3.2.6)$$

$$\alpha_2 = \frac{9\varepsilon_1\varepsilon_M}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_M)^2 + \varepsilon_2^2}, \quad (3.2.7)$$

де ε_1 і ε_2 - дійсна та уявна частини комплексної діелектричної проникності. Результати моделювань та дослідження зразків показують, що комплексна діелектрична проникність залежить не лише від форми а й від розмірів частинок.

Формули справедливі для довільних значень ε , які задовольняють нерівність $2\pi n R_0 / \lambda \ll 1$. Зачасту значення ε_1 і ε_2 беруться відносно повітря ($\varepsilon_M = 1$). На основі розрахунків отримали наступні графіки:

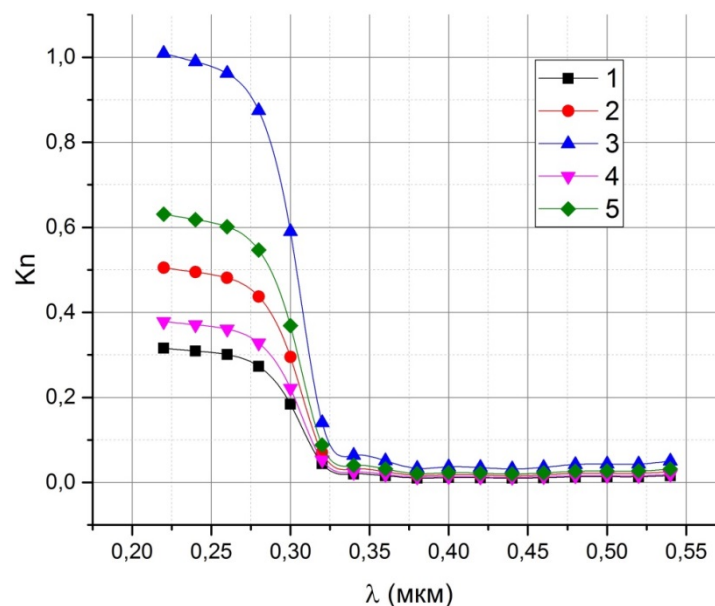


Рис. 3.2.1. Спектральна залежність фактору ефективності поглинання K_{Π} для різних радіусів частинок (від 2,5 до 8 нм), де 1- 2,5 нм, 2- 4 нм, 3- 8 нм, 4- 3 нм, 5 – 5 нм - відповідні радіуси наночастинок срібла

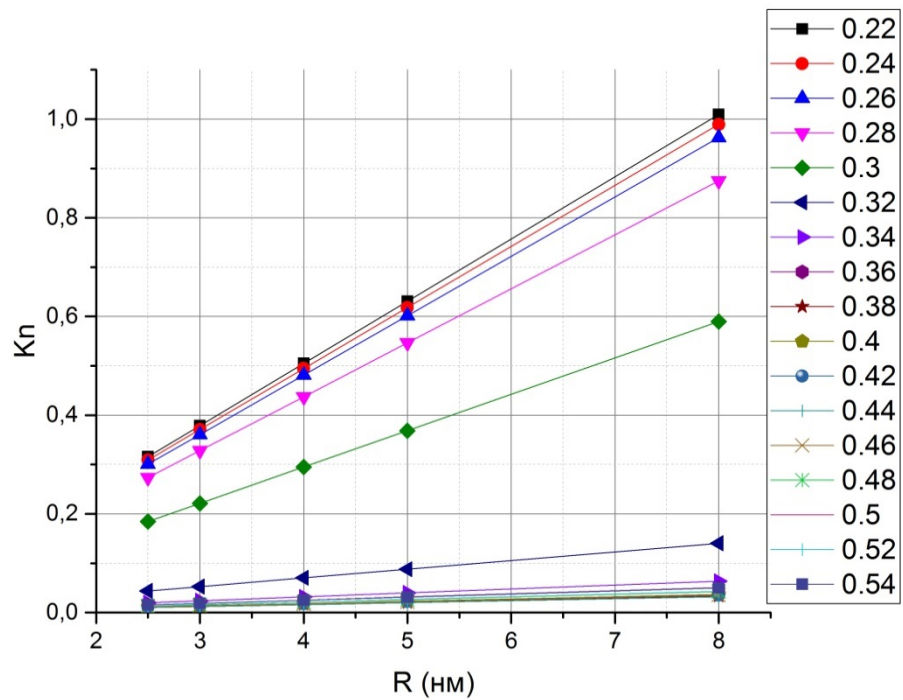


Рис. 3.2.2. Залежність фактору ефективності поглинання K_n від радіуса частинок при різних довжинах опромінення (від 0,22 до 0,54 мкм)

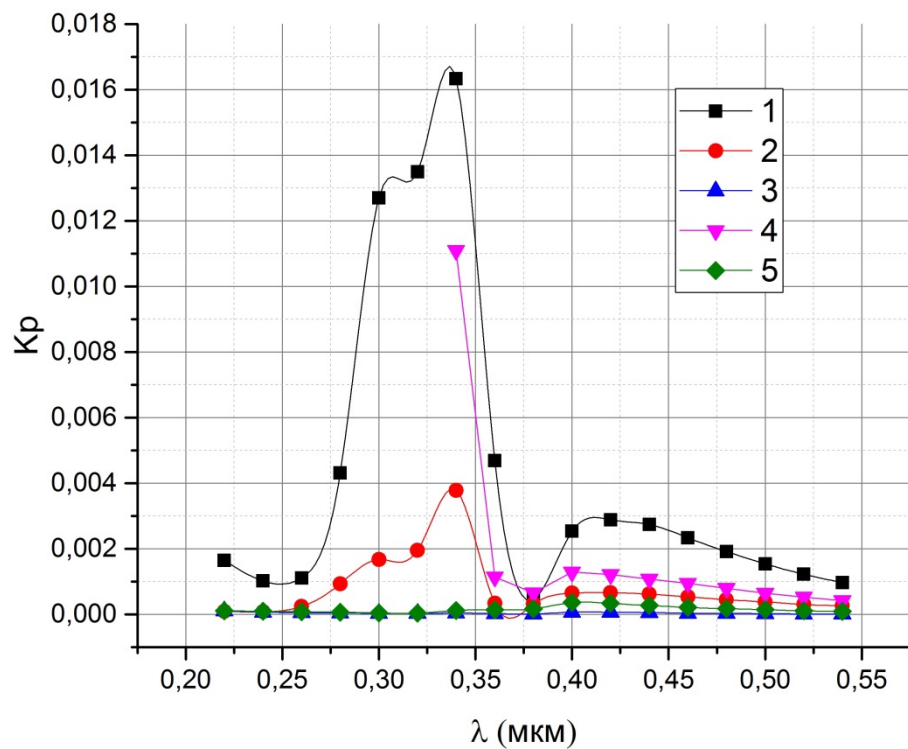


Рис. 3.2.3. Спектральна залежність фактору ефективності розсіювання K_p для різних радіусів частинок (від 2,5 до 8 нм), де 1- 2,5 нм, 2- 4 нм, 3- 8 нм, 4- 3 нм, 5 – 5 нм - відповідні радіуси наночастинок срібла

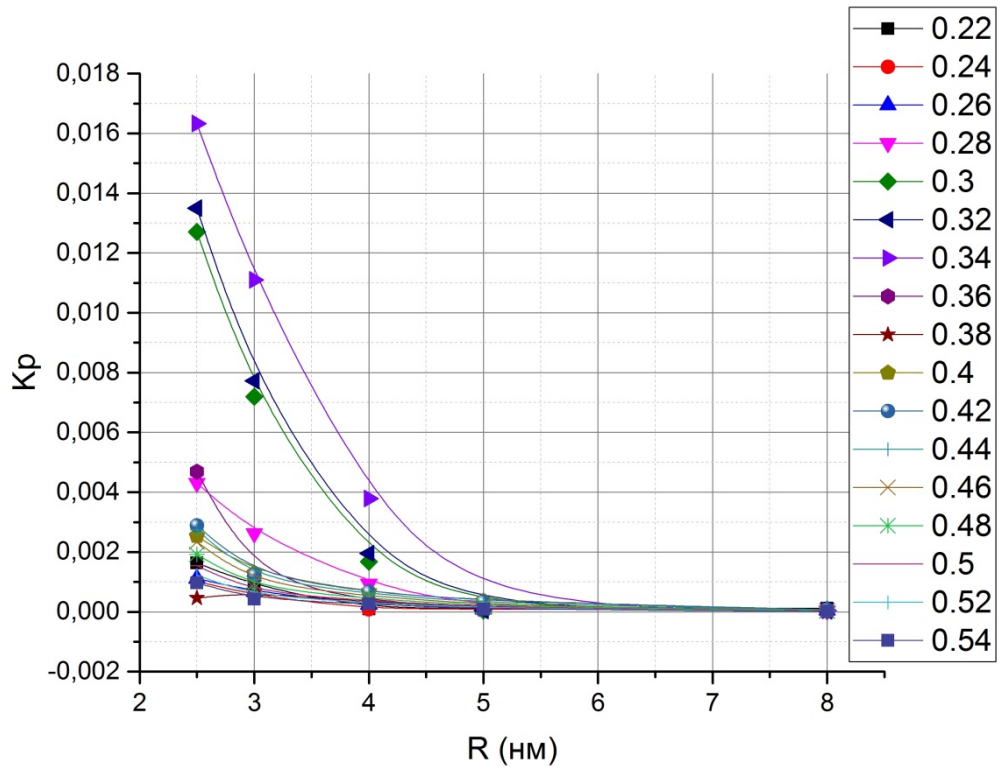


Рис. 3.2.4. Залежність K_p від радіуса частинок при різних довжинах опромінення (від 0,22 до 0,54 мкм)

3.3. Визначення A , T , R параметрів

Розробка приладів, які в своїй роботі використовують нелінійні гарові структури, вимагає створення розрахунково-теоретичної методики, що дозволяє ефективно вирішувати завдання про опис розповсюдження в них світла. У пункті 1.3.2 було обумовлено переваги застосування метода матриць переносу перед використанням інших методів.

У разі коли на якому-небудь шарі має місце суміщення різних хвиль (наприклад, на решітці квантових дрітків, де змішуються падаюча і дифракційована хвилі), матриця переносу має розмірність, рівну подвоєному числу змішаних хвиль.

Розглянемо шарову структуру, на яку падає хвиля частоти ω з амплітудою E_1 . Нехай до складу структури входять шари, в яких здійснюється подвоєння частоти світла. Амплітудні коефіцієнти відбиття і

пропускання світла на частотах ω і 2ω відповідні r_1, r_2 і t_1, t_2 можуть бути знайдені як рішення системи лінійних рівнянь:

$$\begin{pmatrix} t_1 E_1 \\ 0 \\ t_2 E_1 \\ 0 \end{pmatrix} = T \begin{pmatrix} E_1 \\ r_1 E_1 \\ 0 \\ r_2 E_1 \end{pmatrix} \quad (3.3.1)$$

Тут матриця переносу через структуру T являє собою перемноження матриць переносу через окремі шари і межі поділу між ними. Матриця переносу через один нелінійний шар визначається шляхом рішення системи диференціальних рівнянь:

$$\frac{dE_{\pm 1}}{dz} = \pm i k_1 E_{\pm 1} - i \eta E_{\pm 1}^* E_{\pm 2}, \quad (3.3.2a)$$

$$\frac{dE_{\pm 2}}{dz} = \pm i k_2 E_{\pm 2} - i \eta E_{\pm 1}^2, \quad (3.3.2b)$$

де $E_{\pm 1,2}$ - амплітуди хвиль, що поширюються по нормалі до шарів (напрямку осі z) і в протилежному напрямку відповідно; $\eta(\omega)$ - параметр нелінійності, пропорційний сумі компонент тензора нелінійної сприйнятливості другого порядку.

Якщо нелінійність мала настільки, що мало змінює амплітуду за один прохід нелінійного шару, то рішення системи (3.3.2) записується у вигляді:

$$E_{\pm 1}(z) = \exp(\pm i k_1 z) (A_{\pm 1} E_{\pm 10} - i \eta E_{\pm 10}^* E_{\pm 20}) \quad (3.3.3a)$$

$$E_{\pm 2}(z) = \exp(\pm i k_2 z) (A_{\pm 2} E_{\pm 20} - i \eta E_{\pm 10}^2) \quad (3.3.3b)$$

де $E_{\pm 10}$ і $E_{\pm 20}$ - амплітуди хвиль на кордоні нелінійного шару і $A_{\pm 1} = 1$ при $|\eta z E_{\pm 10}| \ll 1$.

Матриця переносу через нелінійний шар товщини d_j в цьому наближенні буде мати недіагональний вигляд:

$$N_j = \begin{pmatrix} A_{+1} e^{i k_1 d_j} & 0 & -i \eta d_j E_{+10}^* e^{i k_1 d_j} & 0 \\ 0 & A_{-1} e^{-i k_1 d_j} & 0 & -i \eta d_j E_{-10}^* e^{-i k_1 d_j} \\ -i \eta d_j E_{+10} e^{i k_2 d_j} & 0 & A_{+2} e^{i k_2 d_j} & 0 \\ 0 & -i \eta d_j E_{-10} e^{-i k_2 d_j} & 0 & A_{-2} e^{-i k_2 d_j} \end{pmatrix} \quad (3.3.4)$$

У разі довільної величини нелінійності на одному проході окремого шару точне рішення системи (3.3.2) з урахуванням двох інтегралів рівнянь

зводиться до еліптичного інтегралу. Таке рішення можливо представити формулами (3.3.3), вважаючи, що величини $A_{\pm 1,2}$ залежать від координати і вхідних амплітуд $A_{\pm 1,2}(z, E_{\pm 10}, E_{\pm 20})$. При цьому структура матриці переносу (3.3.4) не змінюється, оскільки нелінійна взаємодія дій хвиль відбувається попарно.

Для знаходження матриці переносу через нелінійний шар (3.3.4), а значить і матриці переносу всієї системи T , необхідно задати амплітуди хвиль з частотами ω і 2ω на межі нелінійного шару $E_{\pm 10}$ і $E_{\pm 20}$ через амплітуду падаючого випромінювання E_1 , проте зробити це можна тільки знаючи амплітуду відбитих від системи хвиль $r_{1,2} E_1$, оскільки:

$$\begin{pmatrix} E_{+10} \\ E_{-10} \\ E_{+20} \\ E_{-20} \end{pmatrix} = L \begin{pmatrix} E_1 \\ r_1 E_1 \\ 0 \\ r_2 E_1 \end{pmatrix} \quad (3.3.5)$$

де L - матриця переносу від краю структури до межі нелінійного шару.

У той же час коефіцієнти відбиття $r_{1,2}$ визначають з рівняння (3.3.1), для чого треба знати матрицю переносу всієї системи T .

Для вирішення цієї колізії користуються теорією збуджень по малому параметру нелінійності η . У нульовому наближенні (тобто для лінійної теорії) матриця переносу в нелінійному шарі вироджується в діагональну матрицю, а матриця всієї системи T і коефіцієнти відбиття $r_{1,2}$ і пропускання $t_{1,2}$ не залежать від величини амплітуд $E_{\pm 10}$ і $E_{\pm 20}$.

Визначивши в n -му порядку теорії збуджень вид матриці всієї системи $T^{(n)}$, ми визначимо значення $r^{(N)}_{1,2}, t^{(N)}_{1,2}$ за допомогою (3.3.1). Після цього потрібно визначити величину амплітуд $E^{(N+1)}_{\pm 10}$ і $E^{(N+1)}_{\pm 20}$ наступним чином:

$$\begin{pmatrix} E_{+10}^{(n+1)} \\ E_{-10}^{(n+1)} \\ E_{+20}^{(n+1)} \\ E_{-20}^{(n+1)} \end{pmatrix} = L \begin{pmatrix} E_1 \\ r_1^{(n)} E_1 \\ 0 \\ r_2^{(n)} E_1 \end{pmatrix} \quad (3.3.6)$$

Підставляючи (3.3.6) в (3.3.4), ми визначимо вид матриць нелінійних шарів $N^{(N+1)}_j$, а значить і матриці всієї системи $T^{(n+1)}$ в $n + 1$ -м порядку теорії збуджень. Збіжність ітераційного процесу при $n \rightarrow \infty$ гарантується для $\eta D |E_1| < 1$, де D - повна товщина структури. В результаті ми вирішуємо систему алгебраїчних рівнянь типу (3.3.1) щодо невідомих амплітуд поля в нелінійних шарах.

Можна побачити універсальність такого алгоритму матриць переносу і спектральних параметрів нелінійних шарових систем. Він легко застосовується у випадку великих розмірностей матриць, коли поле випромінювання описується великим числом попарно змішаних плоских хвиль, так і для опису інших типів нелінійних шарів. Саме через це такий метод дозволяє описувати такі складні структури, як наноккомпозити з TiO_2 із включеннями наночастинок металів, таких, як срібло, золото чи мідь з необхідною нам точністю не дуже складним способом і при цьому застосовувати дані, отримані при дослідженні наших зразків.

Для отримання спектральних характеристик реакцій зразків на електромагнітне випромінювання використано методику на основі методу матриць переносу, описану вище для отримання опису необхідних нам структур [32].

В якості вхідних даних нанорозмірних плівок срібла та електромагнітних параметрів використовувалися результати, отримані нами за допомогою експериментально-аналітичного методу, результати були представлені в роботі [19, 20]. Отримані значення параметрів були необхідні для подальшого застосування метода матриць переносу для моделювання спектральних залежностей наших зразків наноккомпозитів.

Отримані спектральні залежності коефіцієнта поглинання і відбиття наносистем на основі наночастинок срібла в матриці оксиду титану в спектральному діапазоні від 0,3 до 1,9 мкм представлені на рис. 3.3.1 і рис. 3.3.2 відповідно.

З графіків, зображених на рис. 3.3.1 видно, що при зміні концентрації наночастинок срібла в діелектричній матриці діоксиду титану в інтервалі від 30 до 80 відсотків призводить до збільшення коефіцієнта поглинання від 0,05 до 0,8 в діапазоні довжин хвиль 0,3-0,8 мкм. Підвищуючи концентрацію наночастинок срібла край смуги поглинання зміщується від 0,8 до 0,4 мкм. При цьому рівень поглинання збільшується від значень 0,56 (при ступені заповнення 30% і довжині хвилі 0,78 мкм) до 0,9 (при ступені заповнення 80% і довжині хвилі 0,4 мкм). При цьому ширина смуги поглинання зменшується.

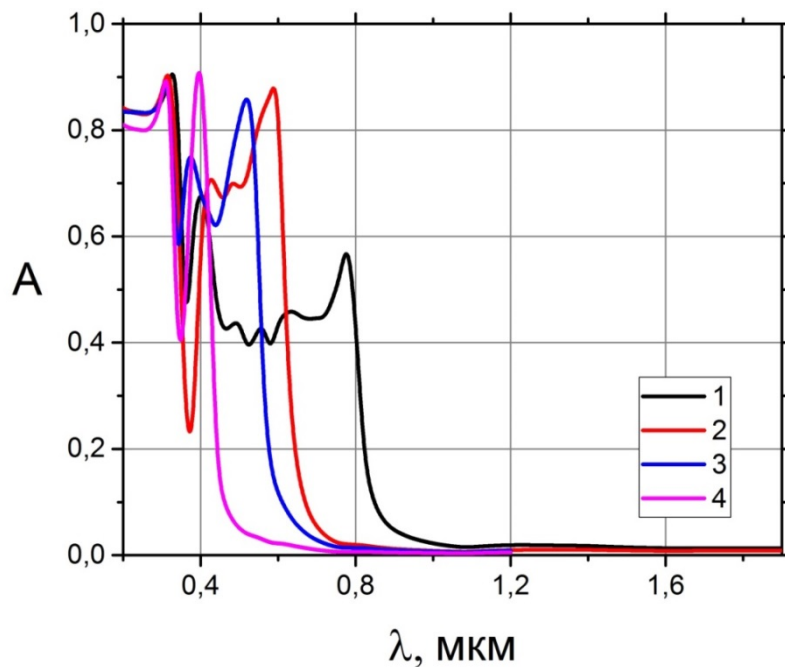


Рис. 3.3.1. Спектральна залежність коефіцієнта поглинання нанокompозитів на основі наночастинок срібла при різних значеннях їх концентрації: 1 - $f = 30\%$ ($x = 0,7$); 2 - $f = 50\%$ ($x = 0,7$); 3 - $f = 50\%$ ($x = 1$); 4 - $f = 80\%$ ($x = 1$).

Аналогічні явища спостерігається при дослідженні коефіцієнта відбиття. На наведеному графіку (рис.3.3.2) положення піку майже не змінюється, однак збільшення концентрації наночастинок срібла призводить до звуження спектра відбиття від 0,8 мкм (при ступеня заповнення 30%) до 0,4 (при ступені заповнення 80%).

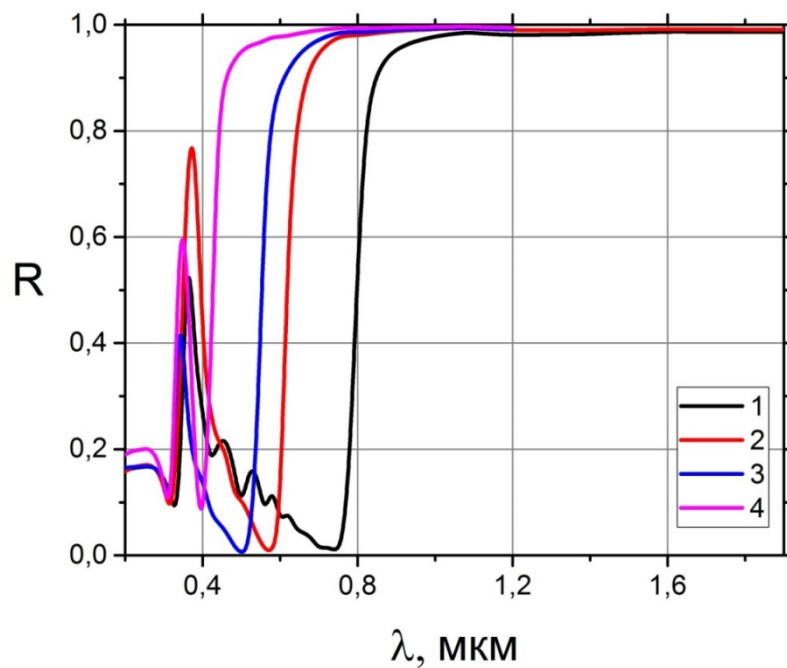


Рис. 3.3.2. Спектральна залежність коефіцієнта відбиття нанокompозитів на основі наночастинок срібла при різних значеннях їх концентрації: 1 - $f = 30\%$ ($x = 0,7$); 2 - $f = 50\%$ ($x = 0,7$); 3 - $f = 50\%$ ($x = 1$); 4 - $f = 80\%$ ($x = 1$).

3.4. Методика розрахунку ефективної діелектричної проникності

Як правило, в моделі ефективного середовища для оптичних задач використовують електростатичне наближення, умовою якого є малі розміри наночастинок та відстані між ними, порівняно з довжиною оптичної хвилі в середовищі. В іншому випадку виникає задача урахування розсіювання на складових нанокompозитного середовища та інтерференції хвиль на цих частинках. В рамках моделі ми можемо, знаючи оптичні параметри кожної з компонент структури, а також їх концентрацію та геометричні форми, визначити ефективні параметри всієї структури. Для цього необхідно зв'язати електричну індукцію $\langle D \rangle$, усереднену по об'єму V , розміри якого набагато перевищують розміри неоднорідностей діелектричної проникності, і величину напруженості зовнішнього електричного поля E_0 :

$$\langle D \rangle = \frac{1}{V} \int_V D(r) dr = \frac{1}{V} \int_V \varepsilon(r) E(r) dr \quad (3.4.1)$$

Цей зв'язок і визначає ефективну діелектричну проникність ε_{eff} композитного середовища:

$$\langle D \rangle = \varepsilon_{eff} E_0 \quad (3.4.2)$$

Локальне поле $E(r)$ залежить від форми частинки. В загальному випадку інтегрування формули (3.4.2) передбачає труднощі. Точне визначення ε_{eff} можливо лише в деяких певних випадках, наприклад у випадку ламінарної структури, що складається з паралельних шарів діелектриків із відповідними діелектричними проникливостями ε_1 , ε_2 . Для інших задач необхідно розглядати різні наближення, приймаючи в увагу локальні поля, які визначаються із вирішування задач електростатики. Одним із самих старих, але найбільш широко застосованих моделей ефективного середовища є моделі Максвела-Гарнета і Бругемана, що обумовлено їх фізичною наочністю.

Моделі ізотропного ефективного середовища Максвела-Гарнета і Бругемана базуються на вирішенні задач електростатики о локальному полі в шарі. Розглядаючи шар з діелектричним середовищем з проникністю ε_1 , який зовні вкритий діелектричним середовищем з проникністю ε_2 , локальне поле E_1 внутрішнього шару складається з зовнішнього поля E_0 і поля поляризованої сфери (поля Лоренца) $E_d = -(4\pi/3)P$, напрямом якого залежить від співвідношення величин ε_1 і ε_2 :

$$E_1 = E_0 + E_d = E_0 - \frac{4\pi}{3} P = \frac{3\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} E_0, \quad (3.4.3)$$

де $P = \chi_0 E_0 = \frac{3}{4\pi} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} E_0$ – вектор поляризації середовища в шарі, а χ_0 – величина поляризації сфери.

Далі, розглядаючи об'єм V , утворений середовищем з проникністю ε_2 з рідким сферичним включенням з діелектричною проникністю ε_1 . Поляризація даного об'єму складається з поляризації кожного із сферичних включень:

$$\chi = \frac{1}{V} \sum_i V_i \chi_0 = f_1 \frac{3}{4\pi} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}, \quad (3.4.4)$$

де V_i – об'єм i -ї частинки, а $f_1 = \frac{1}{V} \sum_i V_i$ – об'ємний фактор заповнення. Даний об'єм буде характеризуватися ефективною діелектричною проникністю ε_{eff} . Якщо об'єм має форму шара і обмежений середовищем з діелектричною проникністю ε_2 , то поляризованість такого об'єму буде рівною:

$$\chi = \frac{3}{4\pi} \frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_2}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_2} \quad (3.4.5)$$

Із співвідношень (3.4.4) та (3.4.5) випливає формула Максвелла-Гарнета:

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_2}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_2} = f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \quad (3.4.6)$$

Як видно, компоненти композитного середовища нерівноправні. Прийнято рахувати, що модель Максвелла-Гарнета справедлива, коли один матеріал представляє собою матрицю, а інший утворює в ній ізольовані включення (домени), причому об'ємна доля включень невелика.

Модель Бругемана, як вже згадувалося у розділі 1.3.2, доцільно використовувати у випадках, коли в композитному середовищі немає можливості виділити окремо матрицю і включення. Розглядаючи середовище, утворене шарами із двох матеріалів, ми враховуємо, що кожна частинка розміщена не в середині матриці, а в деякому ефективному середовищі з ефективною діелектричною проникністю ε_{eff} , що відрізняється від діелектричної проникності $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ кожної з компонент. Окрім того, робиться припущення, що на кожен шар діє поле, яке являє собою усереднене во всьому об'єму значення. Таким чином, середнє поле $\langle E \rangle$ визначається полями E_1 і E_2 , які знаходяться в шарах з відповідними ε_1 і ε_2 :

$$\langle E \rangle = f_1 E_1 + f_2 E_2, \quad (3.4.7)$$

де f_1 і f_2 – відповідні фактори заповнення ($f_1 + f_2 = 1$).

Враховуючи зв'язок $\langle E \rangle$, E_1 і E_2 , отримуємо:

$$f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{eff}}{2\varepsilon_{eff} + \varepsilon_1} + f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{eff}}{2\varepsilon_{eff} + \varepsilon_2} = 0 \quad (3.4.8)$$

В даному випадку дві компоненти, формуючі нанокompозитне середовище, рівні. Умовою застосування даної моделі частково вважається обмеження фактора заповнення, обумовлене вимогами контакту між нанокластерами:

$$\frac{1}{3} < f < \frac{2}{3} \quad (3.4.9)$$

Використання даної моделі дозволяє нам описувати параметри нанокompозитів, що складаються з діелектричної матриці, як TiO_2 , та включення наночастинок металів, як срібло.

3.5. Розмірні ефекти

Розглянемо випадок застосування класичної розмірної теорії. У разі малих частинок сферичної форми середня довжина вільного пробігу електронів провідності виражається через ефективну довжину вільного пробігу l_{ef} , яка пов'язана з іншими параметрами частки співвідношенням:

$$l_{ef}^{-1} = l_{\infty}^{-1} + R_0^{-1}, \quad (3.5.1)$$

де l_{∞} - середня довжина вільного пробігу електронів провідності (в масивному металі).

Ефективний час релаксації електронів провідності:

$$\tau_{ef}^{-1} = \tau_{\infty}^{-1} + \frac{v_F}{R_0}, \quad (3.5.2)$$

де $\tau_{\infty} = \frac{l_{\infty}}{v_F}$ - час релаксації електронів в масивному металі; v_F - швидкість

електронів на поверхні Фермі.

Розмірні залежності дійсної $\varepsilon_1(\omega, R_0)$ і уявної $\varepsilon_2(\omega, R_0)$ частин діелектричної проникності ультрадисперсної частинки апроксимуються виразами:

$$\varepsilon_1(\omega, R_0) = \varepsilon_{1v}(\omega) + \varepsilon_{1s}(\omega, R_0), \quad (3.5.3a)$$

$$\varepsilon_2(\omega, R_0) = \varepsilon_{2v}(\omega) + \varepsilon_{2s}(\omega, R_0), \quad (3.5.3b)$$

де $\omega = 2\pi c/\lambda$ - циклічна частота електромагнітного випромінювання; c - швидкість світла; $\varepsilon_{1v}(\omega)$ і $\varepsilon_{2v}(\omega)$ - масивного металу; $\varepsilon_{1s}(\omega, R_0)$, $\varepsilon_{2s}(\omega, R_0)$ - частинки, враховуючи розмірні зміни.

За умови, що ω значно перевершує частоту зіткнень електронів в масивному металі:

$$\varepsilon_{1s}(\omega, R_0) = 0, \quad (3.5.4)$$

$$\varepsilon_{2s} = f(\omega, R_0), \quad (3.5.5)$$

де ω_p - частота об'ємного плазмового резонансу для масивного металу.

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi n_0 e^2}{m_0} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.5.6)$$

де n_0, m_0 - кількість і ефективна маса вільних електронів; e - заряд електрона.

Таким чином, згідно з класичною теорією $|\varepsilon_2|$ частинок повинні зростати при зменшенні R_0 , а $|\varepsilon_1|$ не залежить від R_0 .

У квантовій розмірній теорії ε_2 залежить від її радіуса іншим чином:

$$\varepsilon_{2s}(\omega, R_0) = \frac{32e^2 f(v)}{\pi \hbar \omega R_0}, \quad (3.5.7)$$

де

$$f(v) = v^{-3} \int_{v_0}^1 dx [x^3 (x+v)]^{1/2}, \quad (3.5.8)$$

\hbar - постійна Планка, $v = \frac{\hbar \omega}{E_F}$, $v_0 = 1-v$ для $v < 1$ і $v_0 = 0$, коли $v > 1$, E_F - енергія

Фермі.

Спочатку проводилися розрахунки $\varepsilon_{ls}(\omega, R_0)$ та $\varepsilon_{2s}(\omega, R_0)$ по формулам (3.5.3а, 3.5.3б). Для розрахунків користуємося апроксимацією $\varepsilon_{ls}(\omega, R_0)=0$.

Значення діелектричної поляризованості можна отримати з діелектричної проникності:

$$\alpha_1 = \frac{3[(\varepsilon_1 - 1)(\varepsilon_1 + 2) + \varepsilon_2^2]}{(\varepsilon_1 + 2)^2 + \varepsilon_2^2}, \quad (3.5.9a)$$

$$\alpha_2 = \frac{9\varepsilon_1}{(\varepsilon_1 + 2)^2 + \varepsilon_2^2} \quad (3.5.9б)$$

За отриманими розрахунками було побудовано наступні спектральні характеристики:

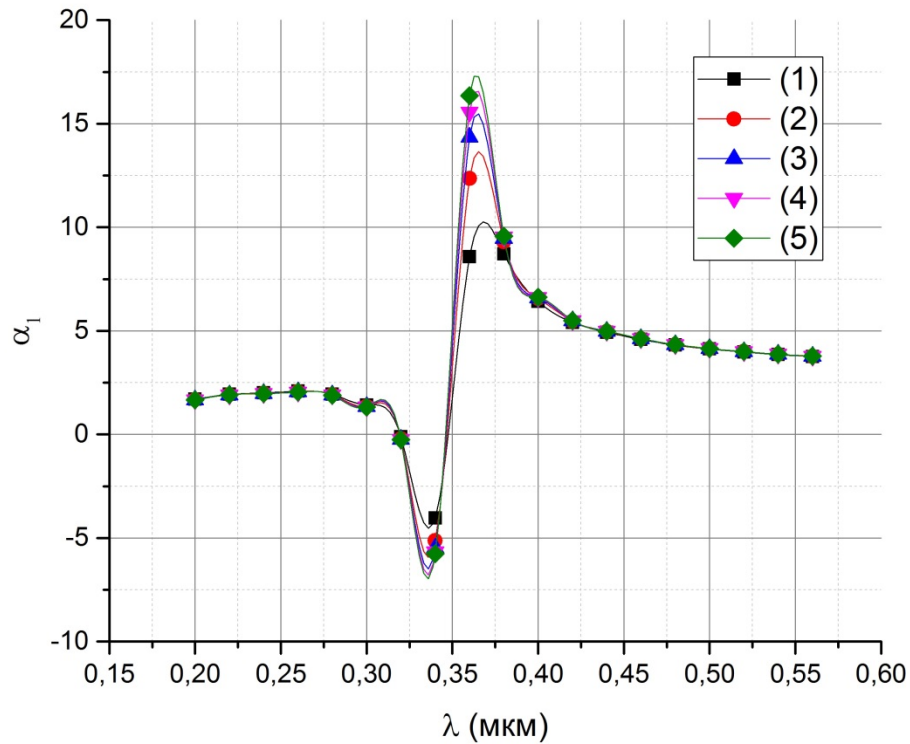


Рис. 3.5.1. Спектральна залежність α_1 для різних радіусів частинок (від 1 до 5 нм), розраховані за класичною теорією, де 1- 1нм, 2- 2нм, 3- 3нм, 4- 4нм, 5- 5нм -відповідні радіуси частинок срібла на основі даних, представлених в [34]

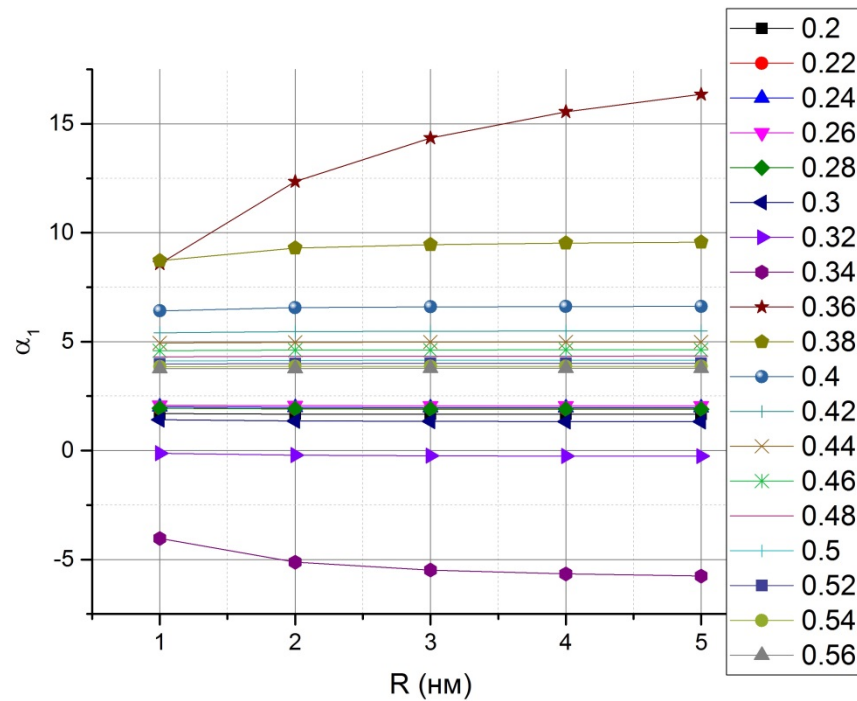


Рис. 3.5.2. Залежність α_1 від радіуса частинки для різних довжин хвилі опромінення (від 0,2 до 0,56 мкм), розраховані за класичною теорією для частинок срібла на основі даних, представлених в [34]

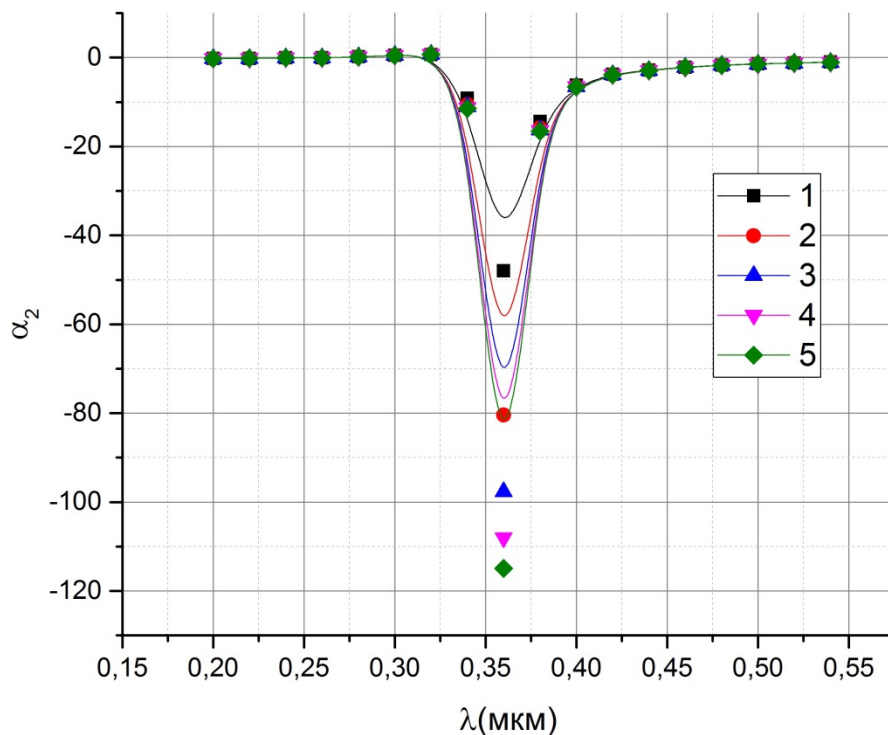


Рис. 3.5.3. Спектральна залежність α_2 для різних радіусів частинок (від 1 до 5 нм), розраховані за класичною теорією, де 1- 1нм, 2- 2нм, 3- 3нм, 4- 4нм, 5- 5нм – відповідні радіуси частинок срібла на основі даних, представлених в [34]

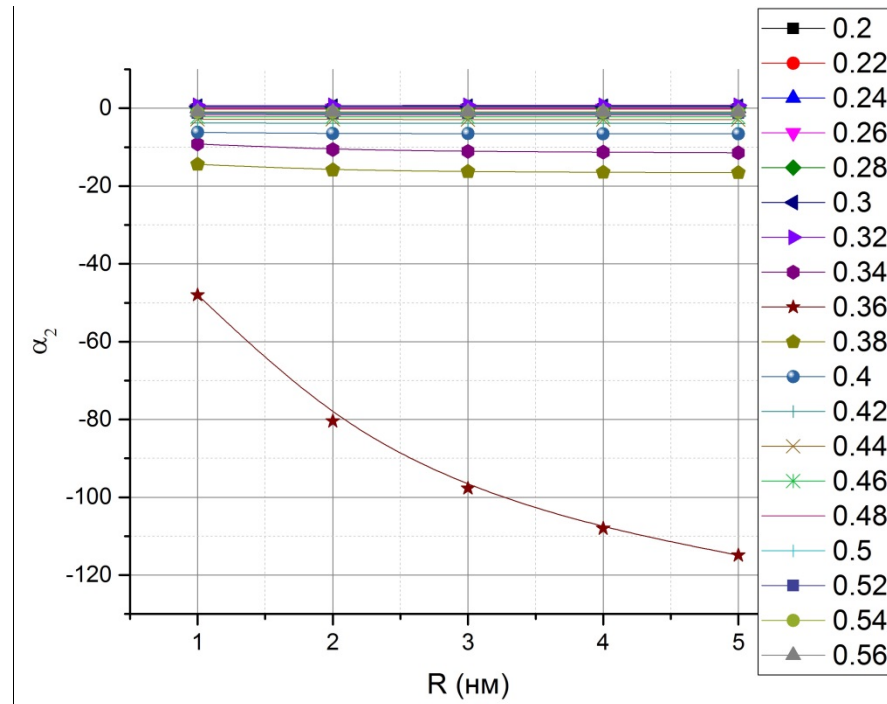


Рис. 3.5.4. Залежність α_2 від радіуса частинки для різних довжин хвилі опромінення (від 0,2 до 0,56 мкм), розраховані за класичною теорією для частинок срібла на основі даних, представлених в [34]

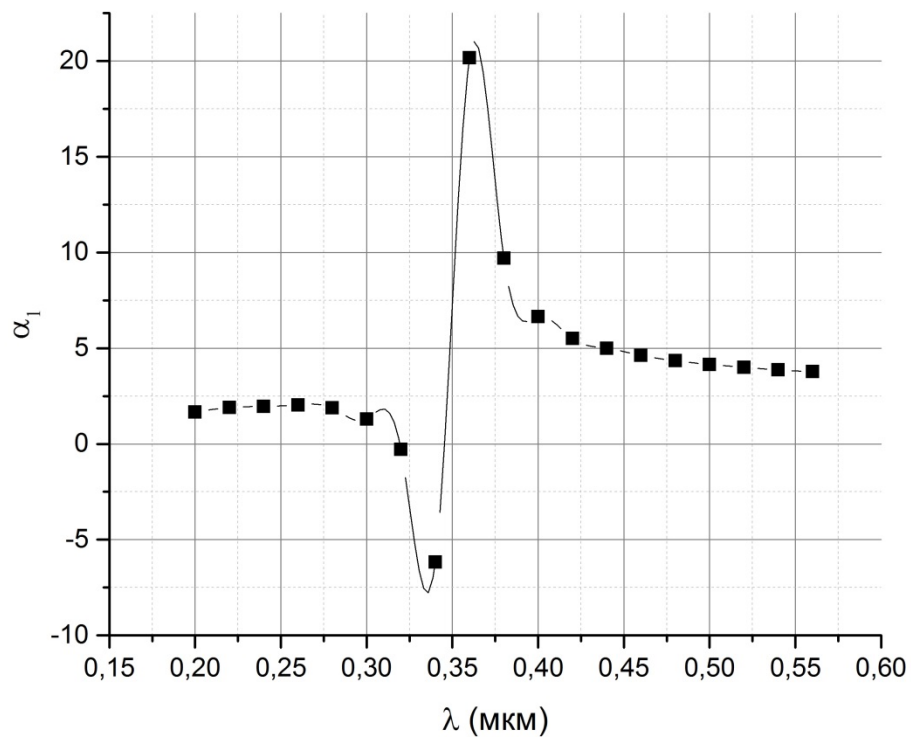


Рис. 3.5.5. Спектральна залежність α_1 за квантовою теорією для частинок срібла на основі даних, представлених в [24]

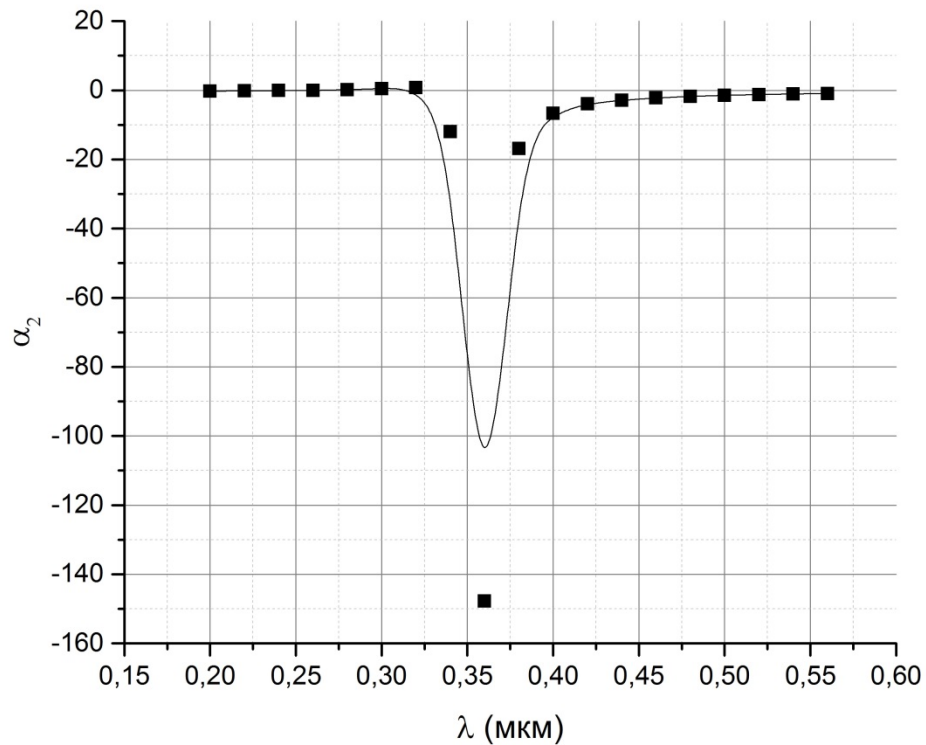


Рис. 3.5.6. Спектральна залежність α_2 за квантовою теорією для частинок срібла на основі даних, представлених в [34]

3.6. Знаходження K_p та K_r в класичному та квантовому наближенні

На основі розрахунків, представлених в розділі 3.5 та теорії Мі, описаній в розділі 3.2 було знайдено K_n і K_r – фактори ефективності поглинання та розсіювання частинок для квантової та класичної моделей. Отримані спектральні та розмірні залежності K_n і K_r представлено на наступних графіках:

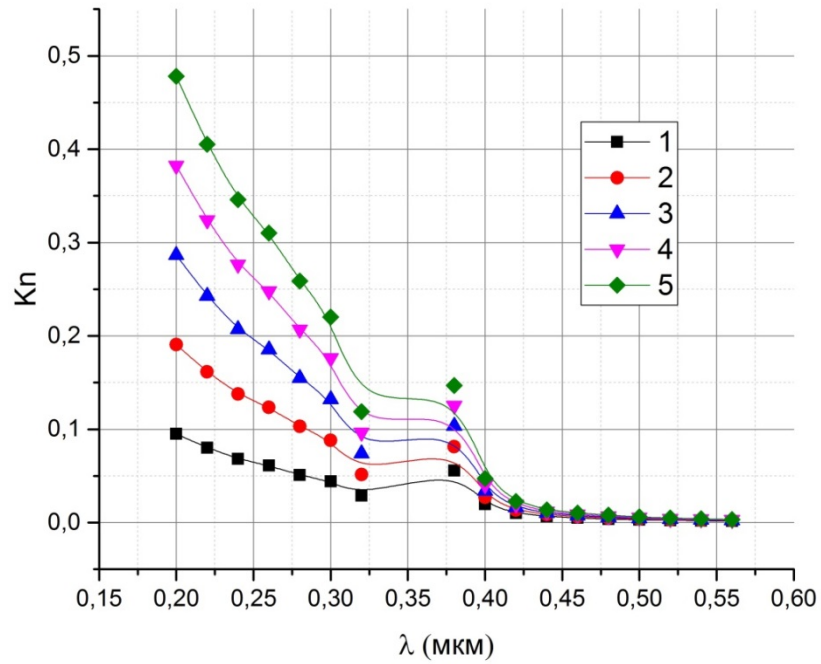


Рис. 3.6.1. Спектральна залежність фактору ефективності поглинання K_n для різних радіусів частинок (від 1 до 5 нм), де 1- 1 нм, 2- 2 нм, 3- 3 нм, 4- 4 нм, 5 – 5 нм - відповідні радіуси наночастинок, розраховані за класичною теорією для частинок срібла на основі даних, представлених в [34]

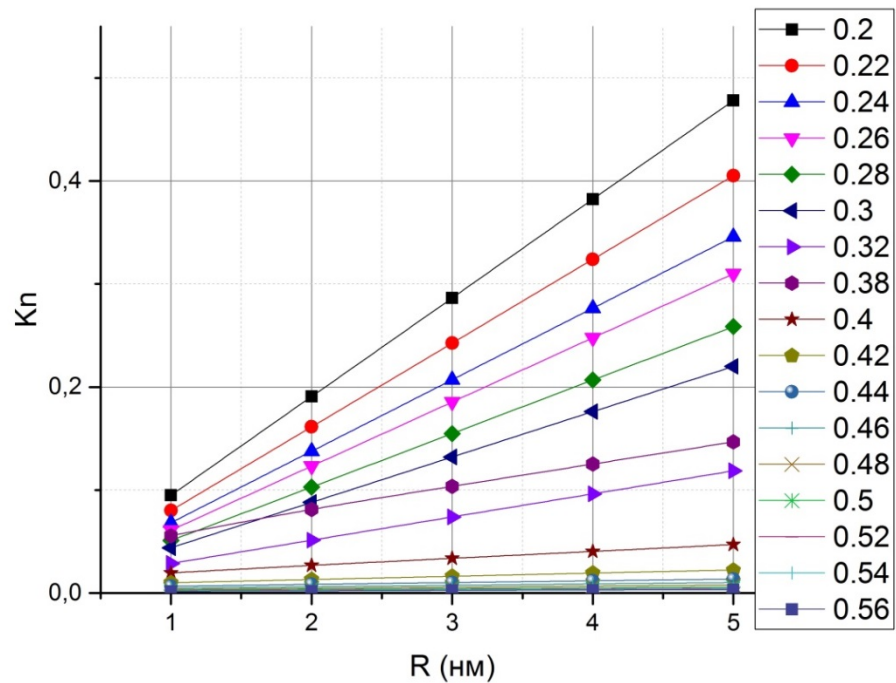


Рис. 3.6.2. Залежність фактору ефективності поглинання K_n від радіуса частинок при різних довжинах хвилі опромінення (від 0,2 до 0,56 мкм), розраховані за класичною теорією для частинок срібла на основі даних, представлених в [34]

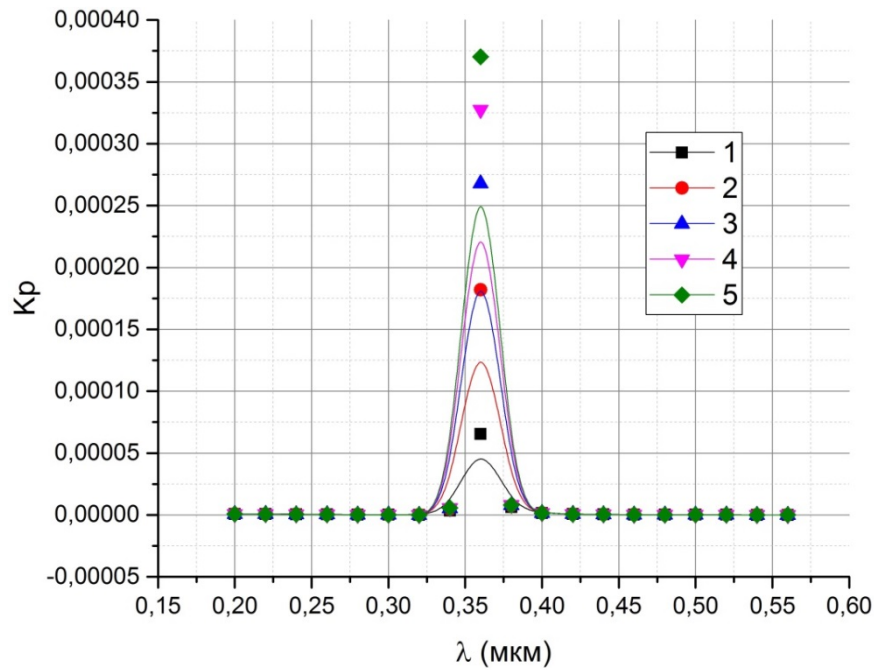


Рис. 3.6.3. Спектральна залежність фактору ефективності розсіювання K_p для різних радіусів частинок (від 1 до 5 нм), де 1- 1 нм, 2- 2 нм, 3- 3 нм, 4- 4 нм, 5 – 5 нм - відповідні радіуси наночастинок, розраховані за класичною теорією для частинок срібла на основі даних, представлених в [34]

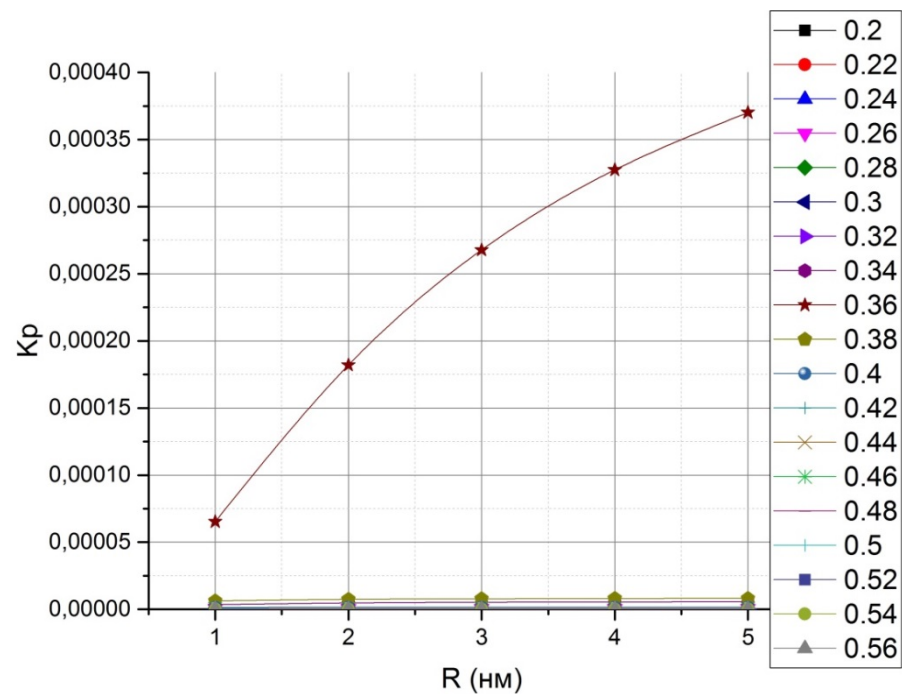


Рис. 3.6.4. Залежність фактору ефективності розсіювання K_p від радіуса частинок при різних довжинах хвилі опромінення (від 0,2 до 0,56 мкм), розраховані за класичною теорією для частинок срібла на основі даних, представлених в [34]

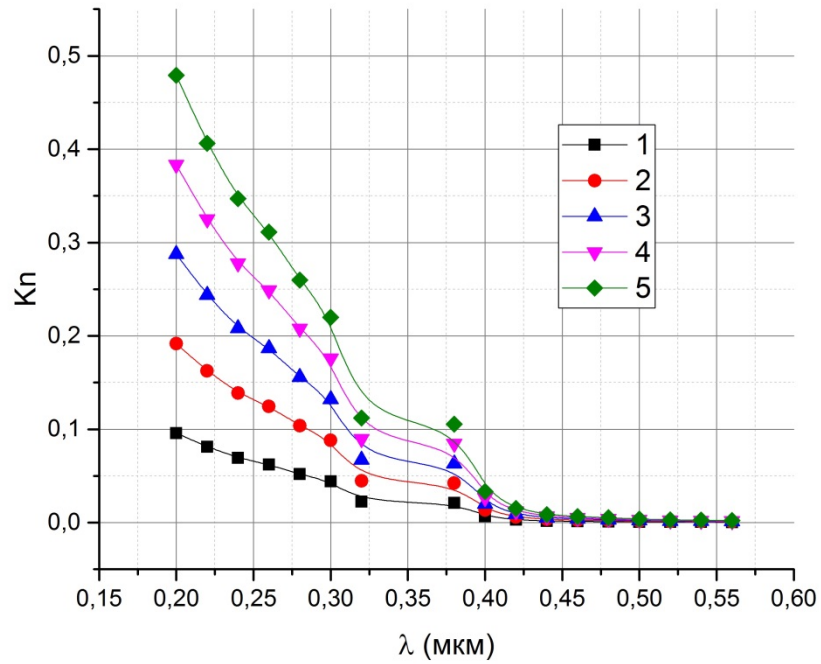


Рис. 3.6.5. Спектральна залежність фактору ефективності поглинання K_n для різних радіусів частинок (від 1 до 5 нм), де 1- 1 нм, 2- 2 нм, 3- 3 нм, 4- 4 нм, 5 – 5 нм - відповідні радіуси наночастинок, розраховані за квантовою теорією для частинок срібла на основі даних, представлених в [34]

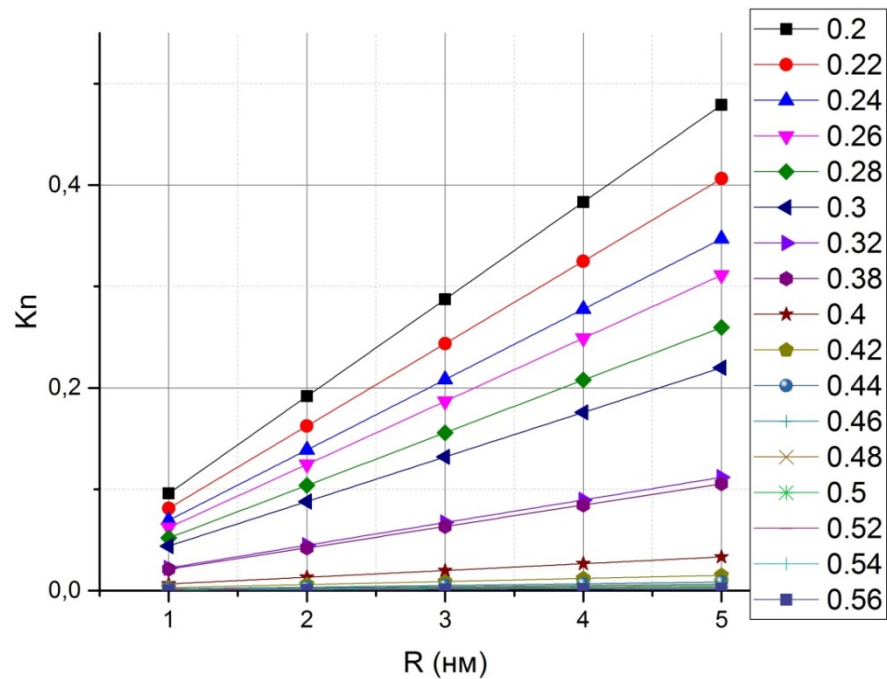


Рис. 3.6.6. Залежність фактору ефективності поглинання K_n від радіуса частинок при різних довжинах хвилі опромінення (від 0,2 до 0,56 мкм), розраховані за квантовою теорією для частинок срібла на основі даних, представлених в [34]

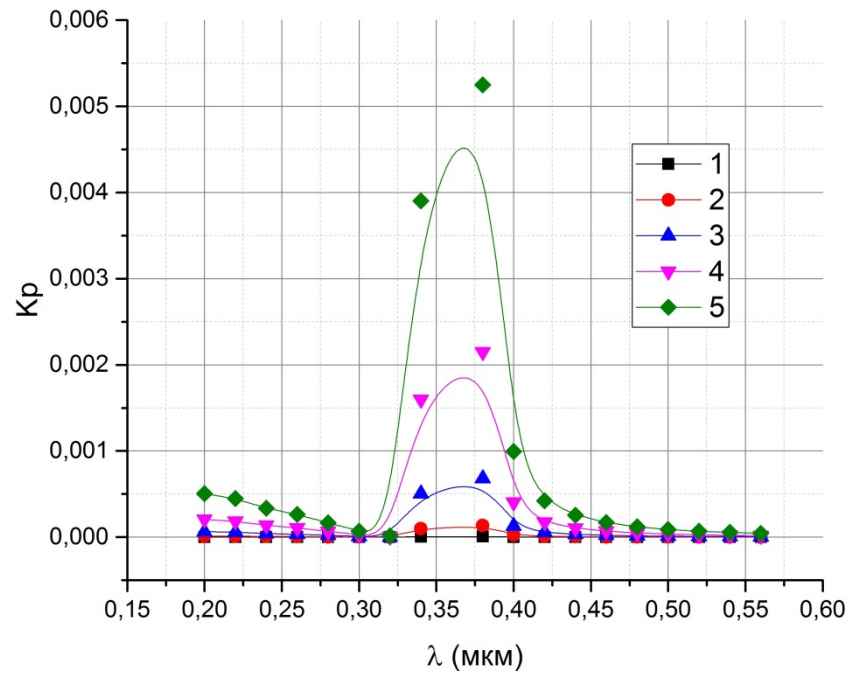


Рис. 3.6.7. Спектральна залежність фактору ефективності розсіювання K_p для різних радіусів частинок (від 1 до 5 нм), де 1- 1 нм, 2- 2 нм, 3- 3 нм, 4- 4 нм, 5 – 5 нм - відповідні радіуси наночастинок, розраховані за квантовою теорією для частинок срібла на основі даних, представлених в [34]

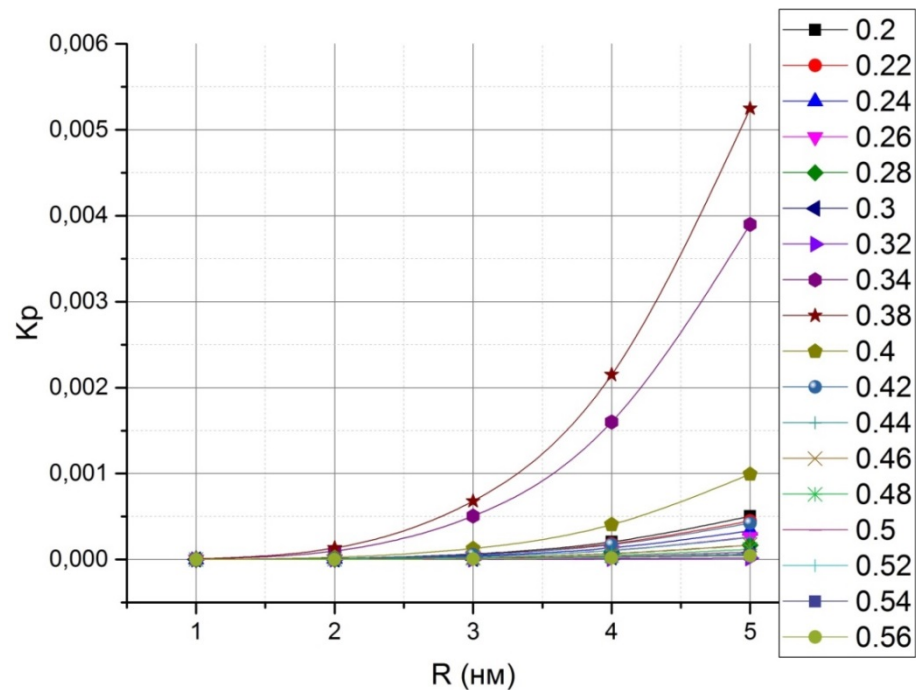


Рис. 3.6.8. Залежність фактору ефективності розсіювання K_p від радіуса частинок при різних довжинах хвилі опромінення (від 0,2 до 0,56 мкм), розраховані за квантовою теорією для частинок срібла на основі даних, представлених в [34]

Висновки до Розділу 3

Дослідження поляризаційних спектрів відбиття від кристалографічних зрізів головних площин симетрії даного фосфатного з'єднання чотирьохвалентного титану складу KTiOPO_4 дозволяє встановити спектральні діапазони, в яких проявляються коливання його структурних комплексів - тетраедричних $[\text{PO}_4]$ і октаедричних $[\text{TiO}_6]$.

Проведено теоретико-груповий аналіз тетраедричного $[\text{PO}_4]$ – комплексу в наближенні позиційної симетрії C_1 і октаедричного $[\text{TiO}_6]$ – комплексу локальної симетрії C_{2v} . Зроблено віднесення смуг по формам і типам коливань (табл. 2). Дублетна будова смуг фосфатної групи класифікується як давидівське розщеплення і може свідчити про значні вклади ковалентних зв'язків катіон - аніон. Інтенсивна смуга 705 см^{-1} віднесена до ланцюжка $-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-$, яка збігається з напрямком полярної осі кристала. Досліджено наявність кристалізованої води в цьому з'єднанні.

Таблиця 2

Віднесення смуг в ІЧ спектрі комплексу KTiOPO_4

Частота ν , см^{-1}	Форма коливання
1125, 1100, 1070, 1045, 1025, 1010, 995, 975	валентні антисиметричні $\nu_{as}(\nu_3)$ груп $[\text{PO}_4]$
820, 780	валентні симетричні $\nu_s(\nu_1)$ груп $[\text{PO}_4]$
705	валентні скороченого зв'язку $\text{Ti}-\text{O}$ груп $[\text{TiO}_6]$
640, 595, 555, 545	змішані деформації внутрішнього тетраедричного кута $[\text{PO}_4]$ (ν_4) з коливаннями ґратки $[\text{TiO}_6]$
505, 490, 465, 430, 400	валентні $\nu_1(F_{1u})$ зв'язків $\text{Ti}-\text{O}$ спотвореного октаедра $[\text{TiO}_6]$

385	деформаційне симетричне $\delta_s(\nu_2)$ груп $[\text{PO}_4]$
330, 320, 300, 290, 280, 265, 250, 220	деформації $\nu_3(F_{1u})$ ланцюжків О-Ті-О спотвореного октаедру $[\text{TiO}_6]$

Деформованість ґратки, притаманна полярним кристалам, до класу яких відноситься і досліджуваний матеріал КТР (пр. гр. C_{2v}^9), спектрально проявляється не тільки в тому, що знімається заборона з вироджених (моди F_2 , F_{1u}) і заборонених по симетрії (моди A_1 , E) коливань його структурних одиниць $[\text{PO}_4]$ і $[\text{TiO}_6]$, але також і в аномальному підвищенні частоти валентних коливань зв'язків Ті-О (при 700 cm^{-1}).

Висловлено припущення про приналежність останніх до коливань ν (Ті-О) спотвореного до D_{4h} октаедра $[\text{TiO}_6]$. З літературних даних [22, 25] випливає, що частота валентних коливань цих зв'язків може підвищуватися до 800 cm^{-1} внаслідок конденсації оксотитанових октаедрів по ребрах в структурах шпинелей [35] і до 900 cm^{-1} через переміщення атома титану з центру октаедра для зарядної компенсації з укороченням зв'язку Ті-О від 1,997 до 1,750 Å, в комплексах NaI nTiO_4 [22] при спотворенні симетрії групи $[\text{TiO}_6]$ від O_h до C_{4v} . Це співпадає з нашим припущенням про спотворення симетрії груп $[\text{TiO}_6]$ одного з двох наборів в ґратки кристалу КТР до D_{4h} і віднесенням інтенсивного поглинання близько 700 cm^{-1} до сильно поляризованих зв'язків Ті-О. Останнє підтверджується і структурними даними [29] про наявність у структурі ланцюжку- $[\text{TiO}_6] - [\text{TiO}_6] -$ кристалу KTiOPO_4 відокремленого атому кисню на аномально короткій відстані 1,718 Å від атома титану.

Зазначена деполяризация електронної щільності комплексу $[\text{TiO}_6]$ обумовлена нерівноважним зближенням атомів титану і кисню, що вносить переважний внесок у величину тензора квадратичної нелінійної сприйнятливості. Цей параметр є мірою нелінійного матеріалу і для

діелектричних кристалів КТР складає величину 5 одиниць, що в два рази перевищує відповідний показник еталонного нелінійного діелектрика ніобату натрію-барію [30].

В результаті дослідження створених зразків нанодисперсних плівок срібла користуючись теорією Релея-Мі було розраховано фактори ефективності поглинання та розсіювання. На основі методу матриць переносу було розраховано коефіцієнти A , R та побудовано відповідні спектральні характеристики в діапазоні довжин хвиль 0,2 – 0,56 мкм. За моделлю Бругемана на основі класичної та квантової теорії було розраховано значення діелектричних проникностей структур та діелектричних поляризованостей а також факторів ефективності поглинання та розсіювання. На основі розрахунків було побудовано відповідні спектральні характеристики.

Зі спектральних залежностей коефіцієнта поглинання видно, що при зміні концентрації наночастинок срібла в діелектричній матриці діоксиду титану в інтервалі від 30 до 80 відсотків призводить до збільшення коефіцієнта поглинання від 0,05 до 0,8 в діапазоні довжин хвиль 0,3-0,8 мкм. Підвищуючи концентрацію наночастинок срібла край смуги поглинання зміщується від 0,8 до 0,4 мкм. При цьому рівень поглинання збільшується від значень 0,56 (при ступені заповнення 30% і довжині хвилі 0,78 мкм) до 0,9 (при ступені заповнення 80% і довжині хвилі 0,4 мкм). При цьому ширина смуги поглинання зменшується.

Аналогічні явища спостерігається при дослідженні коефіцієнта відбиття. На отриманій спектральній характеристиці положення піку майже не змінюється, однак збільшення концентрації наночастинок срібла призводить до звуження спектра відбиття від 0,8 мкм (при ступені заповнення 30%) до 0,4 (при ступені заповнення 80%).

ВИСНОВКИ

1. Аналіз літературних даних показав, що для розробки оптоелектронних приладів на основі нанокомпозитних структур необхідно детальне дослідження їх спектральних та розмірних залежностей оптичних параметрів.

2. Проведено теоретико-груповий аналіз структури KTiOPO_4 та зроблено відповідні віднесення смуг по формам і типам коливань. Вдалося віднести структурні особливості комплексу КТР із проявами змін значень коефіцієнтів пропускання та відбиття в обраному частотному діапазоні.

3. Зроблено віднесення смуг по формам і типам коливань: на $1125 - 975 \text{ см}^{-1}$ до валентних антисиметричних $\nu_{as}(\nu_3)$ груп $[\text{PO}_4]$; на $820 - 780 \text{ см}^{-1}$ до валентних симетричних $\nu_s(\nu_1)$ груп $[\text{PO}_4]$; на 705 см^{-1} до валентних коливань скороченого зв'язку Ti-O груп $[\text{TiO}_6]$; на $640 - 545 \text{ см}^{-1}$ до змішаних деформаційних коливань внутрішнього тетраедричного кута $[\text{PO}_4]$ (ν_4) з коливаннями ґратки $[\text{TiO}_6]$; на 385 см^{-1} до деформаційних симетричних $\delta_s(\nu_2)$ груп $[\text{PO}_4]$; та на $330 - 220 \text{ см}^{-1}$ до деформацій $\nu_3(F_{1u})$ ланцюжків O-Ti-O спотвореного октаедру $[\text{TiO}_6]$.

4. Показано, що в спектральному діапазоні $0,2 - 0,56 \text{ мкм}$ із збільшенням радіуса частинок від $2,5$ до 8 нм спостерігається зменшення значень дійсної (від -10 до -100 на довжині хвилі $0,34 \text{ мкм}$) та уявної частини (від 10 до 70 на довжині хвилі $0,36 \text{ мкм}$) комплексної діелектричної поляризованості α_1 та α_2 . При цьому також спостерігається збільшення значень фактора ефективності поглинання $K_{\text{п}}$ від $0,3$ до 1 в спектральному діапазоні $0,22-0,26 \text{ мкм}$ при аналогічних збільшеннях радіуса частинок.

5. Виконано розрахунки значень комплексної діелектричної проникності ϵ за квантовою та класичною теоріями. Установлено, що в спектральному діапазоні $0,2 - 0,56 \text{ мкм}$ зі збільшенням радіуса частинки маємо збільшення значень факторів ефективності поглинання $K_{\text{п}}$ та розсіювання $K_{\text{р}}$. Встановлено, що теорії класичного та квантового розмірного

ефектів описують лише якісно спектральні та розмірні залежності оптичних параметрів нанорозмірних частинок. на електромагнітне опромінення в спектральному діапазоні 0,2-0,56 мкм для нанодисперсних плівок срібла.

6. Проведено моделювання та визначено спектральні характеристики коефіцієнтів відбивання та пропускання нанокомпозитних структур на основі металевих включень наночастинок срібла та діелектричної компоненти на основі оксидів титану. Встановлено селективний характер їх спектральних залежностей та надано рекомендації для застосування їх в оптичних фільтрах з енерго-ефективними властивостями.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Garoff S., Weitz D.A., Gersten J.I. Electrodynamics at rough metal surfaces: photochemistry and luminescence of adsorbates near metal – island films. *J. Chem. Phys.* – 1984. – Vol. 81, № 11. – P. 5189–5200.
2. Sarid, Dror; Challener, William. *Modern Introduction to Surface Plasmons: Theory, Mathematica Modeling, and Applications.* — Cambridge University Press, 2010.
3. S. Zeng. A review on functionalized gold nanoparticles for biosensing applications. *Plasmonics.* — 2011. — Vol. 6, iss. 3. — P. 491–506.
4. Н. Ашкрофт, Н. Мермин. *Физика твердого тела: В двух томах.* М.И Каганов. — М.: Мир, 1979.
5. С.Д. Бардашевська, І.М. Будзуляк, С.І. Будзуляк, Б.І. Рачій, А.М. Бойчук. Напівпровідникові квантові точки як матеріали для лазерів на їх основі. *Фізика і хімія твердого тіла.* Т. 19, № 2 (2018) С. 113-129
6. Du Y., Cai W.L., Mo C.M., Chen J., Zhang L.D., Zhu X.G. Preparation and photoluminescence of alumina membranes with ordered pore arrays. *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – Vol. 74. – P. 2951–2953.
7. З.Г. Пинскер. *Рентгеновская кристаллооптика.* – М.: Наука. 1982, 392 с.
8. Д. Синдо. Т. Оикава. *Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия.* — М.: Техносфера, 2006, 256 с.
9. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Ф. *Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в двух книгах. Пер. с англ.* — М.: Мир, 1984. 303 с.
10. Фролов Ю. П. *Современные методы биохимии.* — Самара: Самарский университет, 2003. — 412 с.
11. Смит А. *Прикладная ИК-спектроскопия: основы, техника, аналитическое применение.* Пер. с англ. Б. Н. Тарасевича, под ред. А. А. Мальцева. — М. : Мир, 1982. — 328 с.
12. Bard A.J. *Encyclopedia of electrochemistry of the elements.* – New York: M. Dekker, 1973. – 435 p.
13. Thompson G.E., Xu Y., Skeldon P., Shimizu K., Han S.H., Wood G.C.

Anodic oxidation of aluminium. *Philos. Mag. B.* – 1987. – Vol. 55. – P. 651–667.

14. Komarov F.F., Mudryi A.V., Vlasukova L.A. The intense blue luminescence of anodic aluminum oxide. *Optics and Spectroscopy.* – 2008. – Vol. 104, № 2. – P. 272–275.

15. Kukhta A.V., Gorokh G.G., Kolesnik E.E., Mitkovets A.I., Taoubi M.I., Koshin Yu.A., Mozalev A.M. Nanostructured alumina as a cathode of organic light-emitting devices. *Surface Science.* – 2002. – Vol. 507. – P. 593–597.

16. Mondal B., Saha S.K. Fabrication of SERS substrate using nanoporous anodic alumina template decorated by silver nanoparticles. *Chemical Physics Letters.* – 2010. – Vol. 497. – P. 89–93.

17. О.В. Мачулянський, Б.Б. Бабич, В.О. Мачулянський, Н.П. Тарасовська. Моделювання наноструктурних металодіелектричних систем для використання в якості оптичних фільтрів. *Вісник Херсонського національного технічного університету.* Херсон, 2016. № 3(58) – С. 371–375.

18. Kirill I. Okhlopkov, Pavel A. Shafirin, Alexander A. Ezhov, Nikolay A. Orlikovsky, Maxim R. Shcherbakov, and Andrey A. Fedyanin. Optical Coupling between Resonant Dielectric Nanoparticles and Dielectric Nanowires Probed by Third Harmonic Generation Microscopy. *ACS Photonics*, 2019, 6 (1), P. 189–195.

19. Бондар О.О., Мачулянський О.В., Родіонов М.К Оптична провідність і питоме поглинання мезоскопічних металевих частинок. *Журнал прикладної спектроскопії.* - 1992. - Том 56. - №3. - С. 441-445.

20. Золотарьов В.М., Морозов В.М., Смирнова О.В. Оптичні постійні природних і технічних середовищ. Л.: Хімія, Ленінградське відділення. 1984, 215 с.

21. Скопенко В. В., Слободяник Н. С., и Бялковский Г. Д. Взаимодействие в системе $K_2O-P_2O_5-TiO_2$. Докл. АН УССР. Сер. Б. № 6, 1985. С. 55

22. Tordjman, I., R. Masse, and J. C. Quitel. Structure cristalline du monophosphate $KTiPO_5$. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* 139.1-6 (1974): 103-115.

23. Орловский, В. П. и др. Колебательные спектры оксофосфатов РЗЭ. Изв. АН СССР. Неорган. материалы 15.6 (1979): 975-979.

24. Лазарев, А. Н., Н. А. Маженов, и А. П. Миргородский. Оптические колебания кристалла YPO_4 и его аналогов, резонансные расщепления колебаний сложных анионов. Изв. АН СССР. Неорган. материалы 14.11 (1978): 2107-2118.
25. Накамото, К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. Москва: Мир, 1966. 410 с.
26. Last, Jay T. Infrared-absorption studies on barium titanate and related materials. *Physical Review* 105.6 (1957): 1740-1750.
27. Лазарев, А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Ленинград: Наука, 1968. 347 с.
28. Tarte, P. Infra-red spectroscopic evidence of four-fold co-ordination of titanium in barium orthotitanate. *Nature* 191.4792 (1961): 1002-1003.
29. Blasse, G., and G. P. M. Van Den Heuvel. Vibrational spectra and structural considerations of compounds NaLnTiO_4 . *Journal of Solid State Chemistry* 10.3 (1974): 206-210.
30. Zumsteg, F. C., J. D. Bierlein, and T. E. Gier. $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{TiOPO}_4$: a new nonlinear optical material. *Journal of Applied Physics* 47.11 (1976): 4980-4985.
31. Ван де Хюлст Г. Рассеяние света малыми частицами. - М.: Иностран. лит-ра, 1961. - 536 с.
32. Калітеевський М.А., Програма для розрахунку поширення світла в сферичних середовищах. Вікно в мікросвіт. 2002. Випуск 4, 48с.
33. Machulianskyi O. V. Specific electric polarizability of copper nanoparticles in the optical range of the spectrum. *Microsystems, Electronics and Acoustics*. – 2018. – Vol. 23. – No. 2. – P. 1–9.
34. Johnson P. B., Christy R. W. Optical constants of the noble metals. *Physical review B*. – 1972. – Т. 6. – №. 12. – С. 4370.
35. Preudhomme, J., and P. Tarte. Infrared studies of spinels—III: the normal II–III spinels. *Spectrochimica Part A: Molecular Spectroscopy* (1971). 1810 p.